Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions

V. Gutmann

1968
SPRINGER — VERLAG
Wien . New York

В. ГУТМАН

Химия координационных соединений в неводных растворах

Перевод с английского
канд. хим. наук В. А. БИДЗИЛИ

Под редакцией
академика АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1971

УДК 541 49

Автор монографии — известный ученый в области координационной химии, занимающийся главным образом химией галогенов и их соединений. В книге отражены наиболее значительные достижения химии координационных соединений в неводных растворителях. Гутман предлагает классификацию растворителей, основанную на их координационных свойствах. На многочисленных примерах рассмотрены важнейшие свойства «донорных» и «акцепторных» растворителей, а также различные реакции, протекающие в их растворах.

Книга предназначена для химиков-неоргаников — научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

Редакция литературы по химии

Инд. $\frac{2\text{-}5\text{-}2}{68\text{-}71}$

Предисловие

Предлагаемая вниманию читателя книга написана известным австрийским химиком Виктором Гутманом. В качестве растворителей автор рассматривает лишь так называемые молекулярные жидкости; расплавленные соли и металлы не упоминаются в этой работе. Следует отметить оригинальный подход к изложению проблемы — растворители рассматриваются главным образом с точки зрения *координационной химии*. Автор предлагает химическую классификацию неводных растворителей в зависимости от наличия у них донорных или акцепторных свойств и при этом подчеркивает специфику растворителей, содержащих способные к диссоциации протоны. Для количественной характеристики растворителей автор предлагает так называемое *донорное число* — взятую с обратным знаком величину энтальпии реакции присоединения данной молекулы к пентахлориду сурьмы. Эта характеристика донорных молекул широко используется по всей книге.

В книге собран обширный материал о равновесиях реакций комплексообразования в различных растворителях, имеется большое число ссылок на оригинальные работы.

Книга написана интересно и живо, она несомненно будет полезна широким кругам химиков, занятых проблемами химии неводных растворов, химией координационных соединений и общими вопросами неорганической химии.

К. Яцимирский

Предисловие автора

В последнем десятилетии пристальное внимание исследователей было привлечено к химии в неводных средах, что, несомненно, связано с широким развитием этой отрасли химии. В результате усиленных исследований были разработаны основные представления координационной химии переходных металлов в неводных растворителях. Для исследования магнитных и спектральных свойств комплексных соединений, в частности, были разработаны сложные экспериментальные методики, а также развито теоретическое обоснование таких систем с тем, чтобы насколько возможно истолковать экспериментальные результаты.

Цель данной книги в отличие от многих других, касающихся этой области химии, состояла в том, чтобы собрать имеющиеся сведения о многих неводных растворителях, которые в настоящее время используются главным образом в химии галогенов, а также обсудить эти данные в свете современной теории. Можно надеяться, что издаваемая книга заполнит пробел, имеющийся в литературе по этому вопросу, и, таким образом, будет полезна многим научным сотрудникам и студентам. Обсуждение имеющихся данных носило избранный характер и, несомненно, отражало некоторые специальные интересы автора.

С точки зрения координационной химии растворители классифицируют либо как *акцепторы*, либо как *доноры*, и реакции, протекающие в растворах, связаны со способностью молекул растворителей к координации. Для того чтобы установить, какие типы координационных соединений переходных металлов образуются в различных неводных средах, и скоррелировать эти результаты с различными свойствами растворителей, использовали данные, полученные разными физико-химическими методами в собственной лаборатории автора, а также имеющиеся полуколичественные данные. Читатель, однако, не найдет в тексте обсуждения теории поля лигандов, аналитического применения некоторых реакций или электрохимии растворов (включая полярографию), так как эти, хотя и очень интересные, аспекты химии в неводных средах выходят за рамки данной книги.

Тем не менее была сделана попытка кроме химии координационных соединений в неводных средах рассмотреть большое число растворителей и реакций, протекающих в их растворах. В тексте приведено более 850 ссылок на литературу. Можно надеяться, что таким путем удастся познакомить всех интересующихся с химией растворов.

Я благодарю всех, кто помогал мне в создании этой книги, особенно покойного профессора Людвика Аудритца, которому посвящена эта книга, и профессора Гарри Сислера (Университет во Флориде, Гейневиль, Флорида). Я также благодарю доктора Дж. Фроста за его ценную помощь в подготовке этой книги к изданию на английском языке и инженера Н. Бермана за просмотр корректуры и проставление индексов.

В. Гутман

Вена, 1967 г.

„Corpora non agunt nisi fluida"

Глава I
Общие положения

1. Введение

Еще задолго до разработки теоретических представлений было признано, что реакции легче всего осуществляются в жидкой фазе. Но в то время как с развитием органической химии было установлено, что для проведения многочисленных типов реакций удобной средой служат такие растворители, как спирты, эфиры и ароматические углеводороды, неорганические реакции проводили главным образом в водных растворах. Вследствие этого аналитическая химия, физическая химия и электрохимия также преимущественно были связаны с изучением водных систем.

На рубеже последних столетий в неорганическую химию в качестве растворителя был успешно введен жидкий аммиак, позднее за ним последовали различные другие растворители. Несомненно, что развитие неорганической химии в настоящее время едва ли было бы возможно без широкого использования неводных растворителей.

Неводные растворители были найдены среди различных классов соединений. Каждый растворитель имеет свои специфические свойства, однако простое перечисление его физических и химических свойств еще не дает правильного представления о его характере.

Химия все еще остается экспериментальной наукой. Выбор подходящего растворителя для конкретной химической реакции основывается на опыте данного экспериментатора. Совершенно очевидно, что этот выбор зависит от свойств используемых реагентов и соединения, которое нужно получить. Однако никаких надежных правил, учитывающих соотношение между некоторыми (измеримыми) свойствами растворителя и характеристиками реакции или желаемых продуктов, до сих пор не имеется. Координационная химия предлагает очень важный подход к решению многих химических проблем; ряд примеров, иллюстрирующих это положение, будет приведен в дальнейшем.

2. Классификация растворителей

Неводным растворителям в широком смысле слова можно дать следующее определение: это отличающаяся от воды среда, в которой растворяется достаточное число соединений и которая способствует

осуществлению химических реакций. Неводные растворители найдены среди различных классов химических соединений, их целесообразно классифицировать в соответствии с характерными особенностями химических связей [1].

Наиболее широко используются *молекулярные жидкости*. При комнатной температуре и температурах, близких к комнатной, они находятся в жидком состоянии, и обычно именно растворители этого класса рассматривают как *неводные растворители*; они довольно подробно будут обсуждаться в данной книге.

Самый обширный класс неводных неорганических растворителей составляют расплавленные соли; их используют в качестве хорошей среды для получения различных соединений. Они представляют собой ионные расплавы в широком температурном интервале.

И наконец, определенный класс неводных растворителей составляют легкоплавкие металлы в жидком состоянии, такие, как жидкий натрий или жидкая ртуть.

Разнообразие неводных растворителей хорошо демонстрируется рис. 1, который ясно показывает, что исследованы только очень ограниченные участки всей обширной области растворителей и их смесей.

Наиболее изученная часть химии растворов сосредоточена ближе к вершинам треугольника на рис. 1, в то время как обширная область смесей растворителей различных типов практически не исследовалась.

В этой книге предполагается дать в общих чертах обзор химии координационных соединений в молекулярных жидкостях в качестве растворителей, а также рассмотреть некоторые аспекты химии растворов, находящихся непосредственно у верхнего угла треугольника рис. 1.

Молекулярные жидкости часто подразделяют на *ионизирующие* и *неионизирующие растворители* [2]. Ионизирующие растворители полярны по своей природе, растворяют многие ионные и ковалентные соединения, образуя проводящие растворы [2], и склонны сольватировать растворенное вещество или ионы; это часто проявляется в образовании сольватов — кристаллических соединений, содержащих молекулы растворителя. Провести резкую границу между ионизирующими и неионизирующими растворителями так же невозможно, как провести ее между проводниками электрического тока и диэлектриками. Так, хлорид олова(IV) [3] — ковалентная жидкость, которую можно назвать и ионизирующим и неионизирующим растворителем, так как она растворяет некоторые ковалентные соединения, но при этом образуются растворы с очень низкой электропроводностью. Так как взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества неизбежно, трудно охарактеризовать какой-либо растворитель как полностью «инертный». Например, бензол во многих случаях далек от инертного (так, он взаимодействует с иодом и образует ионизированные растворы перхлората серебра).

Было предложено классифицировать растворители как *водоподобные* и не являющиеся таковыми, но оказалось, что такое определение всегда двусмысленно [4].

С развитием определений кислот и оснований, предложенных Брёнстедом [5] и Лаури [6], нашли, что для многих растворителей эти определения неприемлемы. Вследствие этого растворители были

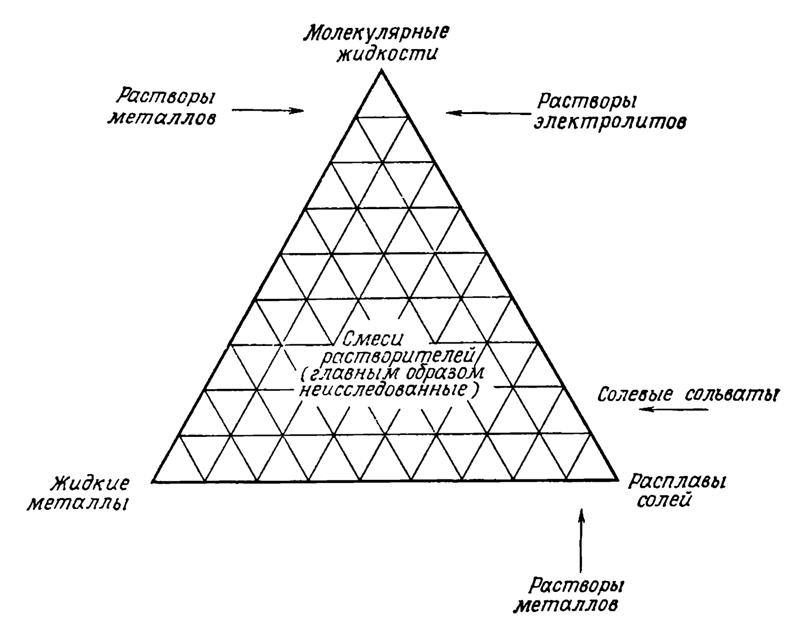


Рис. 1. Типы растворителей.

классифицированы как *«растворители, содержащие протоны»*, и *«растворители, не содержащие протонов»* [7]. Первые содержат водород в ионизируемой форме, и предполагается, что катионами, которые образуются из них при аутоионизации, должны быть сольватированные протоны. К типичным протонсодержащим растворителям относятся вода, жидкий аммиак, гидразин, цианистый водород, серная, азотная, уксусная и муравьиная кислоты, спирты и амиды. В эту группу растворителей можно включить также жидкий фтористый водород и другие галогеноводороды.

Исходя из структурных соображений, растворители можно подразделить в соответствии с их способностью образовывать в жидком состоянии водородные связи. Таким образом, воду и другие протонсодержащие растворители можно рассматривать как системы с водородными связями в противоположность растворителям, не содержащим протонов, которые либо вовсе не ассоциированы, либо ассо-

цированы благодаря другим структурным особенностям, например посредством оксидных или галогенных мостиков.

Четкого различия между этими двумя группами растворителей нет, так как некоторые из них, например нитрилы или диметилсульфоксид, до некоторой степени склонны к ионизации протона из CH_3-группы

$$A + CH_3CN \rightleftarrows AH^+ + CH_2CN^-$$

$$\bar{A} + CH_3SOCH_3 \rightleftarrows AH^+ + CH_3SOCH_2^-$$

Известно, что такие реакции осуществляются только в присутствии сильных акцепторов протонов и не происходят в какой-либо заметной степени в чистых жидких растворителях.

С точки зрения координационной химии предложено подразделять растворители на *координирующиеся* и *некоординирующиеся* [8]. Совершенно некоординирующийся растворитель едва ли сможет быть растворителем для достаточного числа химических соединений и проведения в нем соответствующих реакций.

С точки зрения координационной химии растворители можно подразделить на:

1) донорные растворители, которые способны реагировать с акцепторами электронной пары, и

2) акцепторные растворители, которые стремятся реагировать с донорами электронной пары.

Эти два класса растворителей различаются многими характерными особенностями. Растворители первого класса в первую очередь сольватируют катионы металлов, в то время как растворители второго класса сольватируют главным образом анионы. При рассмотрении кислотно-основных явлений в свете теории Брёнстеда, а также явлений ассоциации, связанных с образованием водородных мостиков, каждую из этих групп растворителей можно снова разделить на:

а) растворители, содержащие протоны, или растворители с водородными мостиками;

б) растворители, не содержащие протонов и не связанные водородными связями.

Расплавленные соли и жидкие металлы рассматривают как особый класс не содержащих протоны растворителей; в этой книге они обсуждаться не будут

3. Физические свойства

Характер растворителя определяется как его физическими, так и общими химическими свойствами. Эти две стороны нельзя четко разграничить, поэтому трудно оценить вклад конкретного свойства в общий характер растворителя. На возможность использования данного растворителя, кроме того, влияют еще и такие факторы, как доступность того или иного температурного интервала, в котором

растворитель находится в жидком состоянии, легкость очистки и обращения с ним, его физиологические свойства.

К некоторым физическим свойствам растворителя, в различной степени влияющим на его общий характер, можно отнести такие, как температура плавления, температура кипения, упругость пара, показатель преломления, плотность, вязкость, теплота испарения, поверхностное натяжение, дипольный момент и диэлектрическая проницаемость. Удельную электропроводность, которая отчасти может быть обусловлена наличием примесей, обычно рассматривают как критерий чистоты растворителя. Температура кипения имеет важное значение в некоторых реакциях замещения, когда, например, растворитель со слабо выраженными донорными свойствами может замещать молекулы с более сильными донорными свойствами, но с более низкой температурой кипения в результате простого нарушения равновесия. Плотность и вязкость растворителя важны потому, что они обусловливают подвижность ионов и легкость осуществления химической реакции. Высокая энтальпия испарения свидетельствует об ассоциации молекул растворителя в жидком состоянии; это свойство часто выражают постоянной Трутона, которая определяется как частное от деления теплоты испарения на температуру кипения.

Высокое значение дипольного момента растворителя μ обусловливает химическое взаимодействие между полярными молекулами растворителя и ионами, а также между самими молекулами растворителя, поэтому это свойство растворителя, хотя и физическое по своей природе, будет обсуждаться в связи с химическим поведением растворителя. Согласно концепции «мягких» и «жестких» кислот и оснований [9], степень поляризуемости — также важное свойство растворителя — будет обсуждаться позднее.

Уже давно установлено, что для того, чтобы растворитель был ионизирующим, он должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. В растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью заряженные частицы существуют врозь и труднее образуют ионные пары, а также более высокоагрегированные ионные частицы, которые не участвуют в механизме электропроводности. Поэтому данные по электропроводности нельзя правильно интерпретировать, если не учесть диэлектрическую проницаемость растворителя (или более точно — диэлектрическую проницаемость раствора). Теория Дебая — Хюккеля, в дальнейшем развитая Онзагером, а затем Фуоссом и Краусом, позволила объяснить процессы, протекающие в растворах с низкой электропроводностью и, следовательно, с низкой диэлектрической проницаемостью. Известно также, что скорости и механизмы различных типов реакций зависят от диэлектрической проницаемости среды. Но, с другой стороны, диэлектрической проницаемости часто придавали слишком большое значение. В некоторых современных книгах представ-

ляют положение таким образом: «низкая диэлектрическая проницаемость приводит к общему уменьшению растворимости соли [10]» или «энергия сольватации возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя [11]». Подобные высказывания приводят к путанице, так как остается неясным, почему хлорная кислота почти не диссоциирует в растворах безводной серной кислоты ($\varepsilon = 85$), в то время как в безводной уксусной кислоте ($\varepsilon = 7$) значительно диссоциирует, и почему безводный цианистый водород, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью (123),— плохой растворитель, а трибутилфосфат или пиридин с их относительно невысокими диэлектрическими проницаемостями (6,8 и 12,3 соответственно) — очень хорошие растворители для ряда ионных соединений [12]. В действительности, как позднее будет показано, ионизация в отличие от диссоциации, по-видимому, не определяется диэлектрической проницаемостью [13].

4. Кислоты и основания (кислотная и основная функции)

Значительную часть химии координационных соединений в неводных средах часто представляют как реакции кислотно-основного типа. Многочисленные растворители описывают при этом как кислоты или основания соответственно, хотя относительно терминов *кислота* или *основание* существует некоторая путаница, что объясняется наличием различных определений. До обсуждения этих определений следует отметить, что вещество само по своей природе не может быть кислотой или основанием; в зависимости от условий оно может вести себя либо как кислота, либо как основание, так что правильнее использовать термины *кислотная функция* и *основная функция*.

А. Классическое определение

Еще до того, как появилась химическая систематика, кислоту описывали как вещество, изменяющее цвет некоторых красителей, имеющее кислый вкус и способное растворять металлы, но теряющее эти свойства при контакте с основаниями.

Аррениус, создатель ионной теории, выдвинул предположение об аутоионизации воды и определил кислоту как вещество, которое увеличивает концентрацию ионов водорода, а основание как вещество, которое увеличивает концентрацию ионов гидроксила в растворе. Эти определения относятся только к водным растворам.

Б. Протонная концепция

Более общее определение было предложено независимо Брёнстедом [5] и Лаури [6]. Они предположили, что как аутоионизация амфотерных молекул растворителя, так и большинство кислотно-

основных реакций в их растворах обусловлены реакциями переноса протона. Кислоты были определены как доноры протонов, основания — как акцепторы протонов, а кислотно-основные реакции — как реакции переноса протона (*протолиз*). Наиболее важное отличие этих теорий от определения Аррениуса заключается в том, что протон сам по себе не может быть ни кислотой, ни основанием. Даже молекулы растворителя могут вести себя либо как кислоты, либо как основания, именно этим явлением обусловлен аутопротолиз ряда чистых жидких растворителей.

Типичные реакции в воде можно представить такими уравнениями:

Аутопротолиз: $H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$ (H^+ переходит от первой молекулы H_2O ко второй)

Растворенное вещество кислотного характера: $HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+$

Растворенное вещество основного характера:

$$\underset{\text{Кислота I}}{H_2O} + \underset{\text{Основание II}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{Основание I}}{OH^-} + \underset{\text{Кислота II}}{NH_4^+}$$

Каждая кислота превращается в соответствующее основание, и наоборот. Если кислота слабая (вода), соответствующее основание сильное (OH^-), если кислота сильная (HCl), соответствующее основание (Cl^-) слабое. Ясно, что кислотная функция свойственна не только нейтральным соединениям; так, ион NH_4^+ — слабая, а ион H_3O^+ — сильная кислота в воде, в то время как ион HSO_4^- имеет амфотерный характер и может вести себя либо как анион-основание и присоединять протон, либо отдавать протон и таким образом выступать в качестве аниона-кислоты:

$$\underset{\text{Основание}}{HSO_4^-} + H_3O^+ \rightleftarrows H_2SO_4 + H_2O$$

(H^+ переходит от H_3O^+ к HSO_4^-)

$$\underset{\text{Кислота}}{HSO_4^-} + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$$

(H^+ переходит от HSO_4^- к H_2O)

Активность гидратированных протонов представляет собой количественную меру кислотности раствора; ее можно определить с высокой точностью электрохимическими методами. Другое преимущество этой концепции заключается в том, что все процессы — ионизация, нейтрализация и гидролиз соединений (или более общее — сольволиз) — рассматриваются как протолитические реакции. Если K_W — ионное произведение воды или используемого протонного раствори-

теля, а K_a — константа диссоциации кислоты, то

$$K_{\text{сольволиза}} = \frac{K_w}{K_a}$$

Эта концепция применима не только к водным системам, но и к протолитическим реакциям в других средах, например к реакциям в растворах жидкого аммиака, цианистого водорода, серной кислоты, спиртов и даже к реакциям в бензоле (когда протонная кислота реагирует в этой среде с основанием). Однако она не применима к реакциям без участия протонов. Появляющаяся в этих теориях некоторая «асимметрия» в определении подвергалась критике [14]. Ведь кислотную функцию проявляют только соединения или ионы, которые содержат водород в ионизируемой форме, в то время как основную функцию проявляет любое вещество или ион, способное соединяться с протоном.

В. Концепция сольво-систем

Герман [15] установил, что при взаимодействии хлорида алюминия с хлорокисью углерода образуется раствор, из которого при добавлении хлорида калия получается $KAlCl_4$. Он рассматривал хлорид алюминия как сольво-кислоту, а хлорид калия — как сольво-основание, предположив, что чистый растворитель претерпевает аутоионизацию по следующей схеме (которая вряд ли правильна):

$$COCl_2 \rightleftarrows CO^{2+} + 2Cl^- \text{ (аутоионизация)}$$

$$COCl_2 + AlCl_3 \rightleftarrows CO^{2+} + 2AlCl_4^-$$

Кади и Элсей [16] дали так называемые *определения сольво-систем*, которые основаны на типе аутоионизации данного растворителя. Каждый растворитель рассматривается как вещество, способное образовывать кислоту или основание. Сольво-кислота — это растворяемое вещество, которое увеличивает концентрацию катионов, характерных для чистого растворителя, а сольво-основание — растворяемое вещество, которое увеличивает концентрацию анионов, характерных для чистого растворителя:

В жидком аммиаке [17]:	аутоионизация	$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$
	сольво-кислота	$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$
	сольво-основание	$NaNH_2 \rightleftarrows Na^+ + NH_2^-$
В BrF_3 [18, 19]:	аутоионизация	$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$
	сольво-кислота	$SbF_5 \cdot BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + SbF_6^-$
	сольво-основание	$KBrF_4 \rightleftarrows K^+ + BrF_4^-$

В $HgBr_2$ [20]: аутоионизация $2HgBr_2 \rightleftarrows HgBr^+ + HgBr_3^-$

сольво-кислота $HgSO_4 + HgBr_2 \rightleftarrows 2HgBr^+ + SO_4^{2-}$

сольво-основание $KBr + HgBr_2 \rightleftarrows K^+ + HgBr_3^-$

Недавно было отмечено, что концепции сольво-систем, основанной на способе аутоионизации растворителя, придавали слишком большое значение [8], но она, несомненно, сыграла важную роль при объяснении ряда реакций в неводных средах.

При использовании определений этой теории следует употреблять термины *сольво-кислоты* и *сольво-основания*, чтобы отличать их от кислот и оснований в смысле теории Брёнстеда.

Яндер [4] применил концепцию сольво-систем, но при этом предпочел использовать термины *кислотоподобное вещество* вместо *сольво-кислота* и *вещество, подобное основанию*, вместо *сольво-основание*, чтобы подчеркнуть аналогию с реакциями в воде.

Однако определения концепции сольво-систем применимы только к растворителям, для которых характерна аутоионизация.

Г. Ионотропные определения

Люкс описал реакции в расплавленных окисях как реакции переноса иона кислорода (оксидотропизм) [21, 22]. Основание было определено как донор иона кислорода, а кислота—как акцептор иона кислорода:

$$\underset{\text{Основание I}}{CaO} + \underset{\text{Кислота II}}{CO_2} \rightleftarrows \underset{\text{Кислота I}}{Ca^{2+}} + \underset{\text{Основание II}}{CO_3^{2-}}$$

(O^{2-} переходит от CaO к CO_2 и от CO_3^{2-} к Ca^{2+})

В этом случае донорная и акцепторная функции оснований и кислот противоположны донорной и акцепторной функциям брёнстедовских систем, так как ион, ответственный за реакции (оксид-ион), отрицательно заряжен.

Эберт и Конопик [14] учитывали различие между донорной и акцепторной функциями для кислот и донорной и акцепторной функциями для оснований. Донорная кислота дает катионы растворителя, в то время как акцепторная кислота присоединяет анионы растворителя, например в воде [14]:

Донорная кислота: $HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$

Акцепторная кислота: $CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-$

Подобным образом донорное основание дает анионы растворителя, а акцепторное основание присоединяет катионы растворителя, на-

пример в воде:

$$\text{Донорное основание: } NaOH \rightleftarrows Na^{+} + OH^{-}$$

$$\text{Акцепторное основание: } NH_3 + H^{+} \rightleftarrows NH_4^{+}$$

Основываясь на этих данных, Гутман и Линдквист [23] расширили теорию Брёнстеда, заменив термин *прототропные реакции* термином *ионотропные реакции*.

Сольво-системы вообще были классифицированы как
а) катионотропные,
б) анионотропные.

К первой группе относятся все прототропные системы, описываемые теорией Брёнстеда, в то время как ко второй относятся оксидотропные, фторидотропные, хлоридотропные и другие системы. Для некоторых систем, например для жидкого фтористого водорода, возможны оба подхода — протонный и фторидотропный [24], так как образование ионов из ассоциированных молекул растворителя может происходить в результате переноса протона и в результате переноса иона фтора [23, 24]:

$$(HF)_{n+1} + (HF)_m \xrightarrow{H^+} \rightleftarrows [(HF)_nF]^- + [(HF)_mH]^+$$

$$(HF)_n + (HF)_{m+1} \xleftarrow{F^-} \rightleftarrows [(HF)_nF]^- + [(HF)_mH]^+$$

Предположили, что в ковалентных фторидах как растворителях происходит перенос иона фтора, а в ковалентных хлоридах — перенос иона хлора

$$BrF_3 + BrF_3 \xrightarrow{F^-} \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$$

$$AsCl_3 + AsCl_3 \xrightarrow{Cl^-} \rightleftarrows AsCl_2^+ + AsCl_4^-$$

В действительности ассоциация, происходящая в чистых жидких растворителях, по-видимому, обусловлена образованием фторидных и хлоридных мостиков, так же как во многих протонных растворителях ассоциация обусловлена образованием водородных мостиков.

Попытки определить кислоты и основания независимо от растворителя приводят к определениям Усановича [25], в соответствии с которыми кислота — это либо донор катиона, либо акцептор аниона, а основание — либо донор аниона, либо акцептор катиона. В этом смысле некоторые окислительно-восстановительные реакции также можно рассматривать как кислотно-основные реакции.

Д. Концепция Льюиса

В самом общем смысле Льюис определил кислоту как акцептор электронной пары, а основание — как донор электронной пары [26]. Критерием осуществления кислотно-основной реакции, по его представлениям, служит образование координационной ковалентной связи [26, 27], например

$$(CH_3)_3N\colon + BF_3 \rightleftarrows (CH_3)_3N \longrightarrow BF_3$$

В этом смысле как кислотная, так и основная функции не зависят от механизма переноса иона и не зависят от растворителя. Фактически это положение относит все рассматриваемые в данной теории реакции к области координационной химии. Термины *кислота Льюиса* и *основание Льюиса* главным образом применяют в органической химии.

Чтобы не было путаницы с кислотами в смысле Брёнстеда, в координационной химии предпочитают термины *акцептор* и *донор* вместо терминов *кислота Льюиса* и *основание Льюиса* соответственно; именно эти термины будут использованы и в данной книге.

Кольтгоф [28] предлагает термин *протокислота* для кислот Льюиса за исключением доноров протона, а Бьеррум [29] предпочитает термин *антиоснование*.

Е. Жесткие и мягкие кислоты и основания

Полезную классификацию предложили Арланд, Чат и Девис [30] для особого случая, когда ионы металлов играют роль кислот Льюиса. Ионы металлов были подразделены на два класса в зависимости от того, образуют ли они свои наиболее устойчивые комплексы с атомами первого периода каждой группы периодической системы [класс а] или с атомами второго или последующих периодов каждой группы [класс б] [31]

а) $N \gg P > As > Sb$

б) $N \ll P > As > Sb$

а) $O \gg S > Se > Te$

б) $O \ll S \sim Se \sim Te$

а) $F \gg Cl > Br > I$

б) $F \ll Cl < Br < I$

Протон — наиболее типичный ион класса а. Пирсон [9] назвал кислоты Льюиса класса а *жесткими* кислотами, а кислоты класса б — *мягкими* кислотами. При классификации кислот Льюиса по возможности всегда использовался критерий Арланда, Чата и Девиса [30], но были введены также и другие правила. Ожидают, что *мягкие* кислоты будут реагировать с *мягкими* основаниями, а *жесткие*

кислоты будут предпочитать *жесткие* основания. *Мягкие* основания поляризуются (высокая поляризуемость), а *жесткие* основания не поляризуются.

Таблица 1

Классификация акцепторов электронной пары (кислот Льюиса)

Жесткие	*Мягкие*
H^+, Li^+, Na^+, K^+	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+
Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}	Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+, $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+}, Te^{4+}
Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, N^{3+}, Cl^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}	Tl^{3+}, $Tl(CH_3)_3$, BH_3, $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, GaI_3, $InCl_3$
Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}	RS^+, RSe^+, RTe^+
Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+}	I^+, Br^+, HO^+, RO^+
UO_2^{2+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+}, MoO^{3+}	I_2, Br_2, ICN и т. д.
$Be(CH_3)_2$, BF_3, $B(OR)_3$	Тринитробензол и т. д.
$Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3	Хлоранил, хиноны и т. д.
RPO_2^+, $ROPO_2^+$	Тетрацианэтилен и т. д.
RSO_2^+, $ROSO_2^+$, SO_3	O, Cl, Br, I, N
I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}	M^0 (атомы металла)
RCO^+, CO_2, NC^+	
HX (молекулы, связанные водородной связью)	Карбены

Пограничная линия

Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, $B(CH_3)_3$, SO_2, NO^+, Ru^{2+}, As^{3+}, R_3C^+, $C_6H_5^+$, GaH_3

Понятие поляризуемости ионов и молекул было в действительности введено Фаянсом [32] еще в 1923 г.; впоследствии стало ясно, что и другие факторы дают вклад в *жесткость* и *мягкость* кислот и оснований.

5. Методика работы с неводными растворителями

Так как многие неводные растворители реакционноспособны, вызывают коррозию, токсичны, высоколетучи или сочетают все эти свойства, то следует рассмотреть экспериментальные трудности, встречающиеся при работе с ними. При работе с очень реакционноспособными растворителями возникает необходимость исключения кислорода, двуокиси углерода или чаще всего — воды. Так как чрезвычайно трудно и часто невозможно удалить следы воды, термины *неводные* и *безводные* нужно понимать в смысле *с чрезвычайно низким содержанием воды*.

Следовательно, каждый растворитель требует специальных приемов для его очистки и обращения с ним; здесь уместно рекомендовать очень хорошую книгу Попова [33].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Addison C. C.*, Presented at the Int. Conf. Non-Aqueous Solvent Chemistry, McMaster Univ., Hamilton/Ontario, 1967.
2. *Audrieth L. F.*, *Kleinberg F.*, Non-Aqueous Solvents, J. Wiley and Sons, New York, 1953.— *Gutmann V.*, Quart. Revs. (London), **10**, 451 (1956).
3. *Spandau H.*, *Hattwig H.*, Z. anorg. allgem. Chem., **295**, 281 (1958).
4. *Jander G.*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949.
5. *Brönsted J. N.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **42**, 78 (1923); J. physic. Chem., **20**, 777 (1926); Ber., **61**, 2079 (1928); Z. physik. Chem. (A), **163**, 307 (1933); **162**, 128 (1933); **169**, 52 (1937).
6. *Lowry T. M.*, J. Soc. Chem. Ind., **42**, 43 (1923).
7. *Spandau H.*, *Gutmann V.*, Angew. Chem., **64**, 93 (1952).
8. *Drago R. S.*, *Purcell K. F.* in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
9. *Pearson R. G.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
10. *Day M. C.* Jr., *Selbin F.*, Theoretical Inorganic Chemistry, p. 340, Reinhold Publ. Corp., New York, 1962.
11. *Kleinberg F.*, *Argersinger W. F.*, *Griswold E.*, Inorganic Chemistry, Heath and Co., Boston, p. 161, 1960.
12. *Gutmann V.*, Coord. Chem. Revs, **2**, 239 (1967).
13. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Rev. Chim. Min., **3**, 941 (1966).
14. *Ebert L.*, *Konopik N.*, Oest. Chem. Ztg., **50**, 184 (1949).
15. *Germann A. F. O.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2461 (1925).
16. *Cady H. P.*, *Elsey H. M.*, J. Chem. Educ., **5**, 1425 (1928).
17. *Franklin E. C.*, The Nitrogen System of Compounds, Reinhold Publ. Corp., New York, 1935.
18. *Sharpe A. G.*, *Emeléus H. J.*, J. Chem. Soc., **1948**, 2135.
19. *Banks A. A.*, *Emeléus H. J.*, *Woolf A. A.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2861.
20. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. anorg. allgem. Chem., **261** (1950); **262**, 33 (1950).
21. *Lux H.*, Z. Elektrochem., **45**, 303 (1939); **52**, 220 (1948); **53**, 41, 43, 45 (1949).
22. *Lux H.*, Z. anorg. allgem. Chem., **250**, 159 (1942).
23. *Gutmann V.*, *Lindqvist I.*, Z. physik. Chem. **203**, 250 (1954).
24. *Gutmann V.*, Svensk Kem. Tidskr., **68**, 1 (1955).
25. *Усанович М.*, ЖОХ, **9**, 182 (1939).
26. *Lewis G. N.*, J. Franklin Inst., **226**, 293 (1938).
27. *Luder W. F.*, *Suffanti S.*, The Electronic Theory of Acids and Bases, Wiley, New York, 1946.
28. *Kolthoff I. M.*, J. physic. Chem., **48**, 51 (1944).
29. *Bjerrum J.*, Angew. Chem., **63**, 527 (1951).
30. *Ahrland S.*, *Chatt J.*, *Davies N. R.*, Quart. Revs (London), **12**, 265 (1958).
31. *Ahrland S.*, Structure and Bonding, Ed. K. Jorgensen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Vol. I, 207 (1966).
32. *Fajans K.*, Chem. Eng. News, **43** [22], 96 (1965).
33. *Popov A. I.*, Chap. 2 in Vol. I, Techniques in Inorganic Chemistry, Ed. H. B. Jonassen and A. Weissberger, pp. 37—102, Interscience, New York-London, 1963.

Глава II

Основные положения химии координационных соединений в неводных растворах

1. Донорные и акцепторные растворители

Растворители в соответствии с различием в их химических свойствах можно разделить на донорные и акцепторные.

Донорный растворитель (D) в общем случае будет взаимодействовать с акцепторными молекулами или ионами по схемам:

$$SbCl_5 + D \rightleftarrows D \cdot SbCl_5$$

$$Co^{2+} + 6D \rightleftarrows [CoD_6]^{2+}$$

Так как большинство ионов металлов проявляют акцепторные свойства по отношению к электронной паре, они могут взаимодействовать с молекулами донорного растворителя с образованием сольватированных катионов металлов.

Акцепторный растворитель (A) в общем случае взаимодействует с донорными соединениями. Так как большинство анионов ведет себя подобно донорам электронной пары, при взаимодействии с молекулами акцепторного растворителя происходит их сольватация, например

$$(C_6H_5)_3CCl + A \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + ACl^-$$

$$KF + A \rightleftarrows K^+ + AF^-$$

Сольватация анионов акцепторными растворителями обычно осуществляется в меньшей степени, чем сольватация катионов донорными растворителями.

Некоторые растворители, например фтористый водород, могут вести себя и как слабые акцепторные и как слабые донорные растворители. В таких случаях бывает трудно отнести данный растворитель к той или иной группе.

2. Координационные свойства растворителей

А. Донорная сила

Первая стадия процесса растворения заключается в химическом взаимодействии молекул растворителя с молекулами растворенного вещества. Если растворяемое вещество имеет молекулярную решетку,

то для преодоления сил Ван-дер-Ваальса требуется небольшая энергия, поэтому даже довольно инертные растворители обычно легко растворяют такие соединения. Когда энергия кристаллической решетки растворяемого вещества выше, для ее разрыва требуется бóльшая энергия. Эта энергия выделяется при химическом взаимодействии либо акцепторного растворяемого вещества A с донорным растворителем D, либо донорного растворяемого вещества D с акцепторным растворителем A [1, 2]:

$$\mathrm{A} + \underset{\text{Растворитель}}{n\mathrm{D}} \longrightarrow \mathrm{AD}_n; \quad -\Delta H_{\mathrm{AD}_n}$$

$$\underset{\text{Растворитель}}{n\mathrm{A}} + \mathrm{D} \longrightarrow \mathrm{A}_n\mathrm{D}; \quad -\Delta H_{\mathrm{A}_n\mathrm{D}}$$

Если ΔH больше, чем энергия решетки, процесс растворения экзотермичен, если ΔH меньше — реакция эндотермична, а если ΔH гораздо меньше, чем энергия решетки, растворения почти не происходит [1, 2].

Большинство молекул и ионов находятся в растворе в сольватированном состоянии.

Безводный ион Cu^{2+} бесцветен, что подтверждается отсутствием окраски у безводного сульфата меди. Гидратированный ион $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ голубого цвета, глубокую голубую окраску имеет также сольватированный аммиаком ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Формулируя положение о кислотных свойствах ионов металлов, Брёнстед хорошо понимал значение сольватации ионов растворителем. Согласно Брёнстеду, кислотные свойства ионов металлов объясняются отдачей протонов гидратированным (сольватированным растворителем) ионом

$$[\mathrm{Fe(OH_2)_6}]^{3+} \rightleftarrows [\mathrm{Fe(OH)(OH_2)_5}]^{2+} + \mathrm{H}^+$$

Таким образом, предложенная Драго [3, 4] *координационная модель неводных растворов* определенно не нова.

Большинство широко используемых растворителей обладает донорными свойствами, поэтому при реакциях комплексообразования в растворах происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. Такие реакции в растворах можно рассматривать как реакции замещения молекул растворителя, координированных ионом или молекулой, конкурирующими лигандами L или X^-, которые либо нейтральны, либо заряжены. Осуществление реакции замещения или обмена лигандов зависит от относительной силы двух доноров (молекул растворителя D и лигандов L или X^-) по отношению к рассматриваемому иону или молекуле

$$\mathrm{AD} + \mathrm{L} \rightleftarrows \mathrm{AL} + \mathrm{D}$$

$$\mathrm{AD} + \mathrm{X}^- \rightleftarrows \mathrm{AX}^- + \mathrm{D}$$

Таким образом, все реакции комплексообразования, включая координацию растворителя или сольватацию, можно рассматривать как донорно-акцепторные реакции, в которых решающее значение имеет донорная сила растворителя.

Бриглеб [6] отметил, что «*донорная сила*» как абсолютное свойство молекул представляется их энергиями ионизации. С другой стороны, донорную силу можно определить относительно некоторого стандартного акцептора: в инертном растворителе измеряют значения ΔH и ΔG реакций различных доноров с некоторым стандартным акцептором [7]. Стандартный акцептор должен реагировать с молекулами доноров по хорошо известной схеме, при этом преимущественно должно образовываться соединение состава 1 : 1 (для получения точного результата реакция должна практически доходить до конца).

Еще сравнительно недавно относительно донорной силы акцепторов имелись только качественные сведения. Линдквист и Закриссон [7] на основании сравнительных калориметрических измерений с $SbCl_5$ или $SnCl_4$ в качестве стандартных акцепторов предложили шкалу относительной донорной силы для различных донорных молекул, в том числе и таких, которые используются как неводные растворители. Они расположили растворители следующим образом [7]:

$$(C_6H_5)_2SeO \sim (C_6H_5)_3AsO > (CH_3O)_3PO > (CH_3)_2SO \gg$$
$$\gg (C_2H_5)_2S \sim (CH_3)_2CO \sim CH_3COOC_2H_5 \sim (C_2H_5)_2CO \sim (C_2H_5)_2O \gg$$
$$\gg (CH_3)_2SO_2 > (C_6H_5)_2SO_2 \sim POCl_3 \sim SeOCl_2 > SOCl_2$$

и показали, что донорные свойства группы $M=O$ типа $Se=O$ или $P=O$ уменьшаются под влиянием заместителей при M в таком порядке:

$$RO \gg R > C_6H_5 > Cl^-$$

Не удивительно, что для дальнейшего развития теории необходимо было получить количественные данные об относительной силе растворителей. Авторы одной из недавних работ [9] пришли к заключению, что «донорные свойства триэтилфосфата немного лучше, чем оксихлорида фосфора, но эти растворители настолько похожи, что не следует ожидать значительных различий в их координационном поведении». Авторы [9] занялись вопросами интерпретации результатов исследования в оксихлориде фосфора просто потому, что в системе хлорное железо — триметилфосфат были получены другие результаты.

Совершенно очевидно, что различия в донорных свойствах этих растворителей таковы, что следует ожидать проявления этих различий в разном поведении их растворов, что в действительности и наблюдается.

В настоящее время имеются количественные калориметрические данные о взаимодействии в дихлорэтане ряда кислород- и некоторых азотсодержащих растворителей с пятихлористой сурьмой в качестве

стандартного акцептора [10].

$$D_{\text{растворенный}} + SbCl_{5\,\text{растворенная}} \rightleftarrows D\cdot SbCl_{5\,\text{растворенное}};\ -\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$$

Использование сильно разбавленных растворов позволило приблизиться к условиям протекания реакций в газовой фазе.

Из спектрометрических измерений и данных ЯМР [10] были получены значения ΔG для одних и тех же равновесий и эти значения сопоставлены со значениями $-\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$ (табл. 2; рис. 2).

Таблица 2

Значения $-\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$ и $\log K_{D\cdot SbCl_5}$ некоторых донорных растворителей D

Донор	$-\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$ *ккал·моль*$^{-1}$	$\log K_{D\cdot SbCl_5}$
Тионилхлорид . .	0,4	0,3
Уксусный ангидрид	10,5	—
Оксихлорид фосфора	11,7	0,7
Ацетонитрил . .	14,1	2,8
Сульфолан . . .	14,3	—
Пропандиол-1,2-карбонат . . .	15,1	3,0
Ацетон	17,0	4,9
Вода	~ 18,0	5,3
Диэтиловый эфир	19,2	5,5
Тетрагидрофуран	20,0	—
Триметилфосфат	23,0	9,3
Трибутилфосфат	24,5	—
Диметилацетамид	27,8	10,5
Диметилсульфоксид	29,8	11,1

Линейная зависимость между $-\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$ и $\log K_{D\cdot SbCl_5}$ ($K_{D\cdot SbCl_5}$ — константа образования $D\cdot SbCl_5$ с одной молекулой соответствующего растворителя D) показывает, что для всех рассматриваемых реакций акцептора с растворителем энтропийный вклад одинаков [10, 11]. Таким образом, с термодинамической точки зрения вполне оправдано использование значений $\Delta H_{D\cdot SbCl_5}$ для выражения степени взаимодействия между D и $SbCl_5$ [1, 2, 5, 12]. Это подтверждается аналогичным соотношением, которое найдено для взаимодействия различных доноров D с $(CH_3)_3SnCl$ [13].

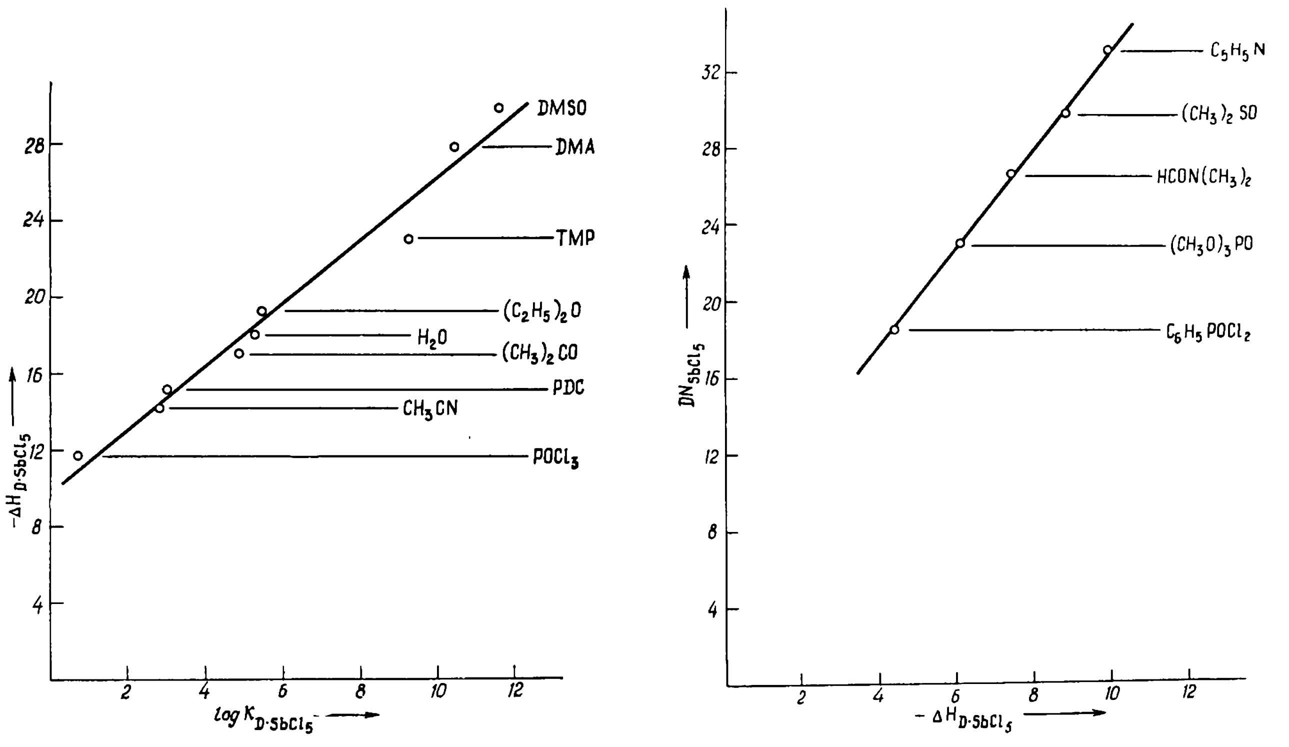


Рис. 2. Соотношение между $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ и $\log K_{D \cdot SbCl_5}$ для различных донорных растворителей D.

Рис. 3. Соотношение между DN_{SbCl_5} и $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ для различных донорных растворителей D.

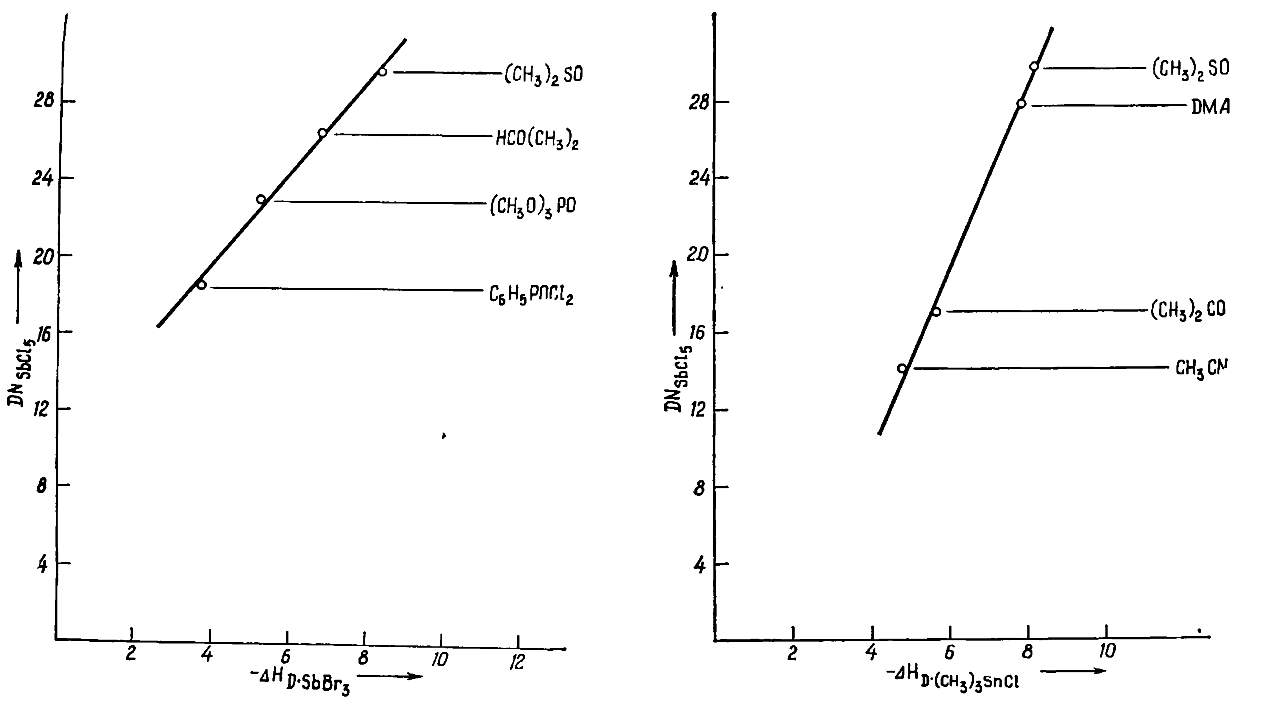


Рис. 4. Соотношение между DN_{SbCl_5} и $-\Delta H_{D\cdot SbBr_3}$ для различных донорных растворителей D.

Рис. 5. Соотношение между DN_{SbCl_5} и $-\Delta H_{D\cdot (CH_3)_3SnCl}$ для различных донорных растворителей D.

Для того чтобы исследовать влияние природы акцептора на изучаемую реакцию, значения $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ были сопоставлены со значениями $-\Delta H_{D \cdot A}$, где A — хлорид сурьмы(III) (рис. 3) [14], бромид сурьмы(III) (рис. 4) [14], триметилоловохлорид (рис. 5) [13],

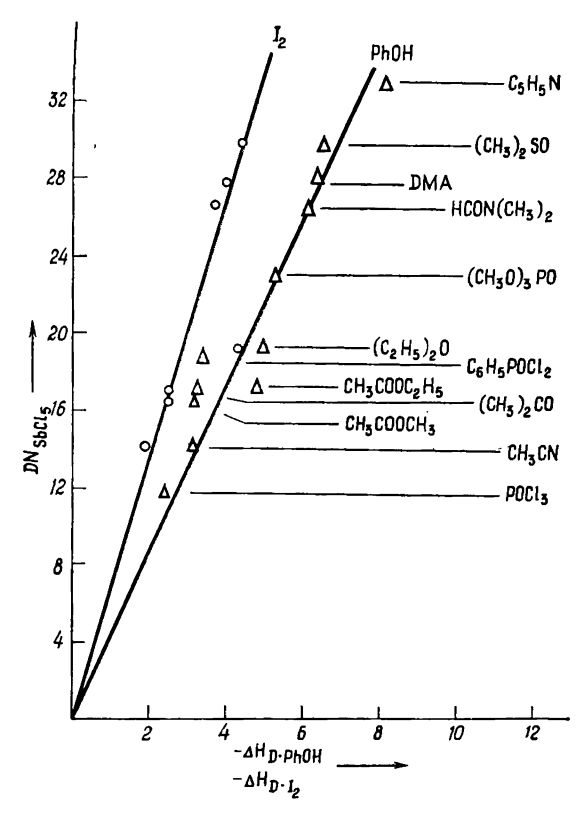


Рис. 6. Соотношение между DN_{SbCl_5}, $-\Delta H_{D \cdot C_6H_5OH}$ и $-\Delta H_{D \cdot I_2}$ для различных донорных растворителей D.

фенол (рис. 6) и иод (рис. 6). Значения $-\Delta H_{D \cdot A}$ в реакциях с хлоридом и бромидом сурьмы были измерены калориметрически, а в реакциях с триметилоловохлоридом и иодом рассчитаны из значений констант равновесия реакций взаимодействия D с A.

Из данных табл. 3 и приведенных рисунков следует, что значения $-\Delta H_{D \cdot A}$ пропорциональны значениям $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$. Это свидетельствует об отсутствии заметного специфического взаимодействия между молекулами растворителя и рассматриваемыми акцепторами.

Подобные соотношения можно ожидать только в тех случаях, когда компоненты реакции взаимодействуют между собой в соот-

Таблица 3

Значения $-\Delta H_{D \cdot A}$ реакций некоторых донорных растворителей с различными акцепторными молекулами в «инертной среде»

Акцептор / Раствори-тель-донор	$SbCl_5$	$SbCl_3$	$SbBr_3$	C_6H_5OH	I_2	$(CH_3)_3SnCl$
$POCl_3$	11,7	—	—	2,5	—	—
CH_3CN	14,1	—	—	3,2	1,9	4,8
CH_3COOCH_3	16,1	—	—	3,2	2,5	—
$(CH_3)_2CO$	17,0	—	—	3,3	2,5	5,7
$CH_3COOC_2H_5$	17,1	—	—	4,8	—	—
$C_6H_5POCl_2$	18,5	4,4	3,7	3,4	—	—
$(C_2H_5)_2O$	19,2	—	—	5,0	4,3	—
$(CH_3O)_3PO$	23,0	6,1	5,2	5,3	—	—
$HCON(CH_3)_2$	26,6	7,4	6,8	6,1	3,7	—
N,N-Диметилацетамид	27,8	—	—	6,4	4,0	7,9
$(CH_3)_2SO$	29,8	8,8	8,3	6,5	4,4	8,2
C_5H_5N	33,1	9,9	—	8,1	7,8	[6,5]

ношении 1 : 1, когда механизм реакции не изменяется (различия в характере связи могут привести к отклонениям, как, например, в системах пиридин — иод и пиридин — триметилоловохлорид) и когда образовавшийся комплекс не претерпевает вторичных превращений, таких, например, как ионизация.

Б. Донорное число

Анализ полученных данных позволяет дать определение понятию *донорное число* для каждого растворителя. Донорное число определяется как числовое значение величины $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$[26]:

$$DN_{SbCl_5} = -\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$$

Донорное число — это молекулярное свойство растворителя, его легко можно определить экспериментально. Оно характеризует общую величину взаимодействия с акцепторной молекулой, включая вклад как от диполь-дипольного, так и от диполь-ионного взаимодействия, а также (при наличии свободной электронной пары) вклад эффекта связи; в донорных числах до некоторой степени отражены также пространственные свойства растворителей. Таким образом, донорные числа полуколичественно характеризуют взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Но при этом они не учиты-

Таблица 4

Донорные числа DN_{SbCl_5} и диэлектрические проницаемости некоторых растворителей

Растворитель	DN_{SbCl_5}	Диэлектрическая проницаемость
1,2-Дихлорэтан	—	10,1
Хлористый сульфурил	0,1	10,0
Хлористый тионил	0,4	9,2
Хлористый ацетил	0,7	15,8
Хлористый бензоил	2,3	23,0
Нитрометан	2,7	35,9
Нитробензол	4,4	34,8
Уксусный ангидрид	10,5	20,7
Бензонитрил	11,9	25,2
Оксихлорид селена	12,2	46,0
Ацетонитрил	14,1	38,0
Сульфолан	14,8	42,0
Пропандиол-1,2-карбонат	15,1	69,0
Цианистый бензил	15,1	18,4
Этиленсульфит	15,3	41,0
Изобутиронитрил	15,4	20,4
Пропионитрил	16,1	27,7
Этиленкарбонат	16,4	89,1
Дифторфосфениловая кислота	16,4	27,9
Метилацетат	16,5	6,7
н-Бутиронитрил	16,6	20,3
Ацетон	17,0	20,7
Этилацетат	17,1	6,0
Вода	18,0	81,0
Дихлорфосфениловая кислота	18,5	26,0
Диэтиловый эфир	19,2	4,3
Тетрагидрофуран	20,0	7,6
Хлорфосфениловая кислота	22,4	—
Триметилфосфат	23,0	20,6
Трибутилфосфат	23,7	6,8
Диметилформамид	26,6	36,1
N,N-Диметилацетамид	27,8	38,9
Диметилсульфоксид	29,8	45,0
N,N-Диэтилформамид	30,9	—
N,N-Диэтилацетамид	32,2	—
Пиридин	33,1	12,3
Гексаметилфосфорамид	38,8	30,0

вают специфического взаимодействия в некоторых конкретных донорно-акцепторных системах. Уточнение донорных чисел за счет учета взаимодействий такого рода в настоящее время невозможно из-за отсутствия знаний и фактических экспериментальных данных, касающихся истинной природы этих специфических взаимодействий.

В. Предвидение донорно-акцепторных взаимодействий

Наличие приблизительно линейного соотношения между донорными числами и значениями $-\Delta H_{A \cdot D}$, характеризующими взаимодействие между акцептором A и донорным растворителем D, позволяет непосредственно эмпирическим путем рассчитывать значения $-\Delta H_{A \cdot D}$ [1]. Для этого необходимо иметь калориметрические данные о взаимодействии данного акцептора (A) с по меньшей мере двумя разными донорами, для которых известны донорные числа. Построив зависимость $DN_{SbCl_5} - \Delta H_{A \cdot D}$, можно легко определить значения $-\Delta H_{A \cdot D}$ для любых D, для которых известны DN_{SbCl_5}.

Драго и Вейланд [27] предложили другой способ, позволяющий рассчитать значения $-\Delta H_{A \cdot D}$ на основании уравнения

$$-\Delta H_{A \cdot D} = C_A \cdot C_D + E_A \cdot E_D$$

где C — ковалентный, а E — электростатический вклады для акцептора A и донора D. Чтобы рассчитать значения $-\Delta H_{A \cdot D}$, нужно знать величины $-\Delta H_{A \cdot D}$ для взаимодействия акцептора A с четырьмя разными донорами (D_1, D_2, D_3 и D_4). Приняв, что

$$C_{D_i} = a \cdot R_{D_i}$$

$$E_{D_i} = b \cdot \mu_{D_i}$$

(где R — поляризуемость, μ — дипольный момент), получаем четыре уравнения с четырьмя неизвестными — C_A, E_A, a и b.

Если значения C_A, E_A и $-\Delta H_{A \cdot D}$ для двух доноров известны, можно рассчитать значения $-\Delta H_{A \cdot D}$ для других доноров. Очень хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных значений обнаружено для случаев, когда A — иод или фенол [27]; совпадение хуже, когда A — триметилбор (табл. 5), а D — триметиламин.

Расхождение экспериментальных и рассчитанных значений $-\Delta H_{A \cdot D}$ особенно заметно, когда в качестве акцептора используют $SbCl_5$ [1]. Параметры C_{SbCl_5} и E_{SbCl_5} для разных стандартных оснований различны. Когда стандартными донорами служат метилацетат и диметилформамид, $C_{SbCl_5} = 5{,}17$, а $E_{SbCl_5} = 2{,}9$, в то время как с ацетоном и диметилсульфоксидом получены значения $C_{SbCl_5} = 2{,}56$, а $E_{SbCl_5} = 21{,}70$.

Таким образом, графический метод, предложенный Гутманом, по-видимому, удобнее и надежнее расчетного метода. Оба метода требуют одинаковой экспериментальной информации, а именно двух значений $-\Delta H_{A \cdot D}$, характеризующих взаимодействие акцептора с двумя разными донорами.

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные значения $-\Delta H_{A \cdot D}$ для реакции $A = B(CH_3)_3$ с некоторыми азотистыми основаниями в качестве доноров

Донор	$-\Delta H_{AD}$		
	рассчитанное	экспериментальное	
NH_3		13,75	используется в качестве основы для расчета
CH_3NH_2		17,64	
$(CH_3)_2NH$	20,72	19,26	
$(CH_3)_3N$	25,82	17,62	

Таблица 6

Расчет значений $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ для разных доноров с использованием в качестве стандартных доноров метилацетата и диметилформамида

Донор	$-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$	
	рассчитанное	экспериментальное
Ацетонитрил	16,03	14,1
Ацетон	12,52	17,0
Этилацетат	20,75	17,1
Диэтиловый эфир	26,82	19,2
Диметилацетамид	28,41	27,8
Тетраметилмочевина . . .	28,90	29,6
Диметилсульфоксид . . .	30,20	29,8
Пиридин	47,16	33,1

Во всех приведенных примерах водородные связи либо отсутствовали, либо были очень слабыми. Оба метода дают ошибочные результаты, если в донорно-акцепторном взаимодействии участвуют водородные или сильные π-связи.

Г. Водородная связь

Спектрофотометрическим методом было изучено взаимодействие различных растворителей с ванадилбисацетилацетонатом [28], в котором имеется одно вакантное координационное место. При координации донора происходит изменение оптического спектра: полоса I сдвигается в длинноволновую область, а полоса II — в коротковолновую. Сдвиг полос $D_{II, I}$, обнаруживаемый экспериментально при комплексообразовании, был использован для оценки степени взаимодействия растворителя D с ванадилбисацетилацетонатом. Принимая донорные числа пропандиол-1,2-карбоната и диметилсульфоксида за стандартные значения, было найдено, что величина сдвига $D_{II, I}$ пропорциональна донорному числу растворителя. Пропорциональность сохраняется до тех пор, пока в растворителе отсутствуют водородные связи (рис. 7).

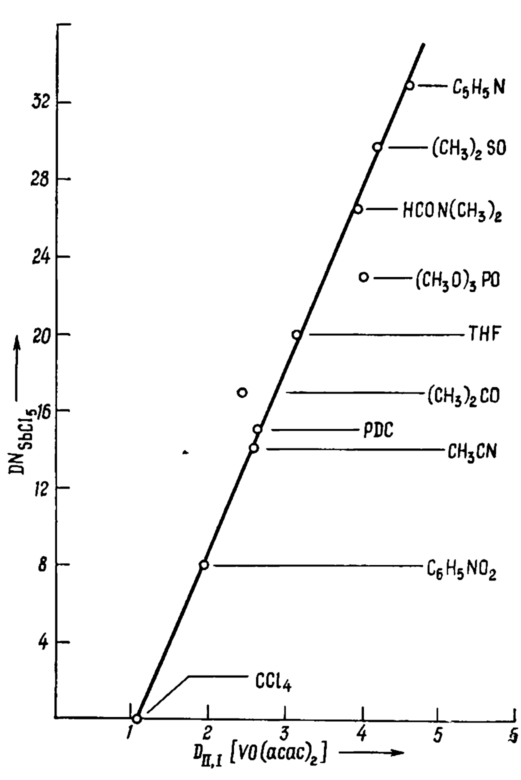


Рис. 7. Эмпирический сдвиг $D_{II, I}$[VO(acac)$_2$] и DN_{SbCl_5} для различных растворителей.

Рассчитанные таким способом донорные числа вполне приемлемы для некоторых донорных растворителей. При наличии водородных связей взаимодействие усиливается.

Так, вода очень сильно координируется группой V=O, причем координация осуществляется не только с атомом ванадия, но и посредством водородных связей с атомом кислорода группы V=O. Это подтверждается сравнением спектрофотометрических данных с калориметрическими, которые показывают, что при взаимодействии спиртов с [VO(acac)$_2$] происходит сравнительно небольшое изменение энтальпии.

В связи с этим полезно отличать растворители с водородными связями от растворителей, не способных в заметной степени образовывать водородные мостики. В общем случае все протолитические

Таблица 7

Соотношение между донорным числом растворителя и значением $D_{II,\,I}$, наблюдаемым при координации ванадилбисацетилацетоната с одной молекулой растворителя

Растворитель	$D_{II,\,I}$	Приблизительные значения DN_{SbCl_5} (рассчитанные)	DN_{SbCl_5} (экспериментальные)
Бензол	1,58	4,9	
Нитробензол	1,95	8,4	2,7
Нитрометан	2,26	11,4	4,4
Ацетонитрил	2,60	14,6	14,1
Пропандиол-1,2-карбонат	2,65	15,1	15,1
Тетрагидрофуран	3,14	19,8	20,0
Диметилформамид	3,94	27,5	26,6
Диметилсульфоксид	4,18	29,8	29,8
Пиридин	4,40	31,9	33,1
Триметилфосфат	4,02	28,2	23,0
Диоксан	4,02	28,2	
н-Бутиловый спирт	4,10	29,0	
Этиловый спирт	4,26	30,4	
н-Пропиламин	4,31	31,0	
Метиловый спирт	4,60	33,8	
Аммиак	4,62	34,0	
Формамид	5,15	39,1	
Вода	5,49	42,3	18,0

растворители в жидком состоянии ассоциированы посредством водородных связей, но способность этих связей передавать протон в различных растворителях не одинакова.

Д. Стерические факторы

Донорные молекулы различают по форме и размерам. Стерические факторы при комплексообразовании не имеют большого значения в том случае, когда координируется только одна донорная частица и когда то место, которое эта частица может занять, не очень мало. Действительно, когда речь шла о донорных числах, стерические факторы не учитывали. Однако положение меняется, когда в координации участвует несколько молекул растворителя или когда координационная сфера мала для них. Таким образом, стерические факторы имеют большое значение, когда небольшие по размеру ионы координируют вокруг себя несколько объемистых

лигандов. Полученные в таких случаях результаты могут не соответствовать донорному числу конкретного растворителя.

В качестве примера можно привести комплексообразование иона ванадила $[VO]^{2+}$ с пятью донорными молекулами с образованием $[VOD_5]^{2+}$. Анализ спектров в ацетонитриле, пропандиол-1,2-карбонате, триметилфосфате и диметилсульфоксиде показывает, что комплексные соединения с диметилсульфоксидом ($DN_{SbCl_5} = 29{,}8$) и ацетонитрилом ($DN_{SbCl_5} = 14{,}1$) имеют слегка нарушенную октаэдрическую симметрию, в то время как комплексы с пропандиол-1,2-карбонатом ($DN_{SbCl_5} = 15{,}1$) и триметилфосфатом ($DN_{SbCl_5} = 23$) имеют более низкую симметрию и характеризуются более значительным вкладом π-связи в связь $V = O$. Таким образом, взаимодействие иона VO^{2+} с диметилсульфоксидом и ацетонитрилом сильнее, чем с пропандиол-1,2-карбонатом и триметилфосфатом, что не согласуется с относительными донорными свойствами этих растворителей, выражаемыми их донорными числами. По-видимому, эти эффекты обусловлены стерическими факторами, так как для молекул диметилсульфоксида и ацетонитрила требуется меньше места, чем для молекул пропандиол-1,2-карбоната и триметилфосфата.

Стерические факторы следует иметь в виду при объяснении поведения катионов многих других переходных металлов.

Е. Растворимость

Процессы растворения ионных и ковалентных соединений можно рассматривать в качестве донорно-акцепторных реакций, существенную роль в которых играют донорные числа растворителей. С увеличением донорного числа растворимость ионных соединений, по-видимому, должна возрастать. При этом также следует учитывать пространственные факторы. Так, донорные числа ацетонитрила и пропандиол-1,2-карбоната почти одинаковы, но, поскольку молекулы ацетонитрила меньше и имеют более удобное линейное строение, он лучше растворяет многие соединения, чем пропандиол-1,2-карбонат, молекулы которого крупнее. Большая диэлектрическая проницаемость пропандиол-1,2-карбоната не оказывает заметного влияния на растворимость, хотя в нем образуются растворы с более высокой электропроводностью, чем в ацетонитриле.

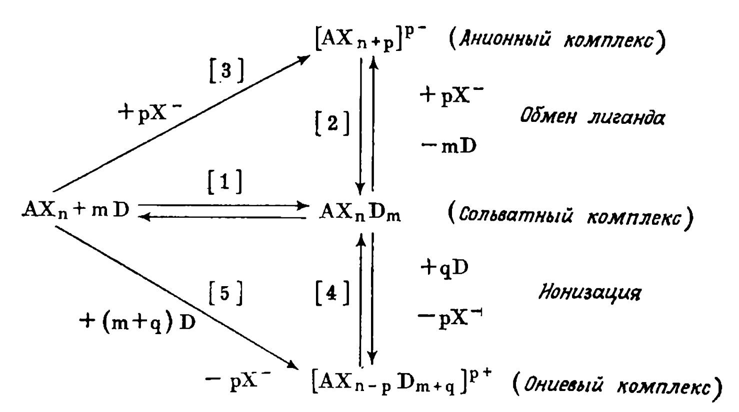
Качественно показано, что растворимость хлорида никеля(II) возрастает с увеличением донорного числа растворителя в следующем порядке:

нитрометан < ацетонитрил < вода < триметилфосфат < диметилсульфоксид

Таким образом, чтобы растворитель обеспечивал хорошую растворимость, он должен иметь большое донорное число и благоприятные стерические свойства; высокая диэлектрическая проницаемость для процесса растворения не обязательна, но она способствует диссоциации растворенного вещества на ионы.

3. Равновесия реакций комплексообразования в растворе

При растворении акцепторного соединения AX_n, например $SbCl_5$, в донорном растворителе D по схеме [1] происходит образование сольватного комплекса. Сольватный комплекс может затем реагировать с конкурирующим лигандом L. Реакции замещения такого типа могут осуществляться а) при добавлении более сильного, чем растворитель, донора или б) благодаря смещению равновесия вследствие различий в летучести, растворимости или при добавлении большого избытка замещающего донора. Образование аммиакатов некоторых переходных металлов в водном растворе осуществляется в соответствии с пунктом а) и обусловлено более сильными донорными свойствами аммиака по сравнению с водой, хотя вода благодаря ее меньшей летучести по сравнению с аммиаком может быть в избытке.



Когда L = анион X^-, происходит образование анионного комплекса по схеме [2] в результате замещения лигандов растворителя D в сольватном комплексе анионами X^-. Общую реакцию часто упрощают, представляя ее схемой [3] и опуская при этом промежуточные стадии, описываемые уравнениями [1] и [2].

Образование анионного комплекса, по-видимому, происходит в том случае, когда лиганд X^- обладает более сильными донорными свойствами, чем молекулы растворителя D. Это условие лучше всего выполняется при использовании акцепторного растворителя, так как при этом растворитель не может координироваться подобно лигандам L или X^-.

Если растворитель обладает более сильными донорными свойствами, чем конкурирующий лиганд, частично или полностью будет осуществляться реакция замещения лигандов X^- в акцепторной молекуле или сольвате на молекулы донорного растворителя D с образованием сольватированных катионов или «ониевых» ионов.

Общую реакцию часто упрощенно представляют схемой [5] и называют стадией ионизации соединения в растворителе. К сожалению, термины *ионизация* и *диссоциация* часто считают синонимами. В воде такие реакции называются гидролизом:

$$MX_n + 6H_2O \rightleftarrows [M(OH_2)_6]^{n+} + nX^-$$

В то время как процессы [1] + [2] приводят к образованию комплексного иона, реакции [1] + [4] приводят к ионизации, сопровождающейся диссоциацией, степень которой зависит от диэлектрической проницаемости раствора.

Третья возможность заключается в том, что реакция [1] осуществляется самопроизвольно в результате реакций [2] и [4], когда анионы X^- образуются по реакции [4], а расходуются по реакции [2]. Этот процесс, называемый аутокомплексообразованием и известный во многих системах, происходит в том случае, когда донорные свойства растворителя и конкурирующего лиганда различаются незначительно.

А. Образование несольватированных комплексных анионов

Следующая реакция замещения типа [2] была исследована в различных донорных растворителях D

$$(C_6H_5)_3CCl + D \cdot SbCl_5 \rightleftarrows [(C_6H_5)_3C][SbCl_6] + D; \quad K_{SbCl_6^-}$$

Исследование графической зависимости $\log K_{SbCl_6^-}$ от DN_{SbCl_5} различных донорных соединений привело к соотношению [39]

$$\log K_{SbCl_6^-} = -a \cdot DN_{SbCl_5} + b$$

Таким образом, подтверждается качественное предположение, что при уменьшении донорного числа растворителя константа образования анионного комплекса, появляющегося в результате присоединения конкурирующего анионного лиганда X^-, возрастает [1, 2, 26] (табл. 8, рис. 8).

При данной константе образования анионного комплекса K_3 в растворителе с сильными донорными свойствами значения $K_{SbCl_6^-}$ будут невелики, так как при этом константа образования сольватного комплекса K_1 будет иметь высокие значения. С другой стороны, в растворителях с низкими значениями DN_{SbCl_5} можно ожидать высоких величин $K_{SbCl_6^-}$. Очевидно, следует попытаться хотя бы полуколичественно оценить донорные свойства ряда конкурирующих лигандов.

Таким образом, растворитель с высоким донорным числом не следует использовать для получения бромидных или хлоридных комплексов металлов класса а, в то время как для образования более сильных комплексов (например, циано-комплексов) он может служить хорошей реакционной средой. Отсюда ясно, почему очень многие

Таблица 8

Константы образования хлоридных комплексов $K_{SbCl_6^-}$, образующихся из $(C_6H_5)_3CCl$ и $SbCl_5$ в растворителях с различными DN_{SbCl_5} при c в интервале 10^{-3}—10^{-5}

Растворитель	DN_{SbCl_5}	$K_{SbCl_6^-}$
1,2-Дихлорэтан	0,1	$>10^5$
Хлористый сульфурил	0,1	$>10^5$
Хлористый тионил	0,4	$>10^5$
Хлористый бензоил	2,3	$>10^5$
Оксихлорид фосфора	11,7	$1\cdot10^2$
Ацетонитрил	14,1	10^5
Пропандиол-1,2-карбонат	15,1	$3\cdot10^2$
Дифторфосфениловая кислота	16,4	$1\cdot10^2$
Дихлорфосфениловая кислота	18,5	$4\cdot10^1$
Триметилфосфат	23,0	$2\cdot10^0$
Диметилформамид	26,6	$5\cdot10^{-2}$
Диметилсульфоксид	29,8	$4\cdot10^{-2}$
Пиридин	33,1	$<10^{-2}$

комплексные соединения легко образуются в воде, которая имеет среднее донорное число $DN_{SbCl_5} = 18$, и почему многие реакции зависят от значения pH (высокие донорные свойства иона гидроксила). В воде легко образуются фторидные, азидные, цианидные и тиоционатные комплексы металлов класса a, поскольку донорные свойства воды ниже, чем конкурирующих лигандов. С другой стороны, вода как растворитель служит плохой реакционной средой для образования хлоридных, бромидных и иодидных комплексов металлов класса a. Некоторые из них образуются только при наличии большого избытка конкурирующего лиганда, другие в воде вообще не образуются.

Несольватирующие растворители типа четыреххлористого углерода служат благоприятной средой при синтезе многих комплексных соединений при условии, что растворимость реагентов в них достаточно высока.

Для образования анионных комплексов с успехом могут быть использованы некоторые акцепторные растворители, если реагенты хорошо растворимы в них. Так, жидкую двуокись серы можно использовать для получения некоторых хлоридных комплексов, таких, как $K^+[SbCl_6]^-$, $[CH_3CO]^+[SbCl_6]^-$, $[C_6H_5CO]^+[SbCl_6]^-$, $[C_6H_5CO]^+[AlCl_4]^-$, $[NO]^+[SbCl_6]^-$, $[NO_2]^+[SbCl_6]^-$ и других [31—33]. Жидкий HF [34] или BF_3 [35] служит подходящей средой для получения большого числа фторидных комплексов, так как в результате аутоионизации в них образуются ионы фтора в большой

концентрации:

$$3HF \rightleftarrows [H_2F]^+ + [HF_2]^-; \quad [HF_2]^- \rightleftarrows HF + F^-$$

$$2BrF_3 \rightleftarrows [BrF_2]^+ + [BrF_4]^-; \quad [BrF_4]^- \rightleftarrows BrF_3 + F^-$$

Некоторые хлорангидриды кислот, такие, как хлористый нитрозил

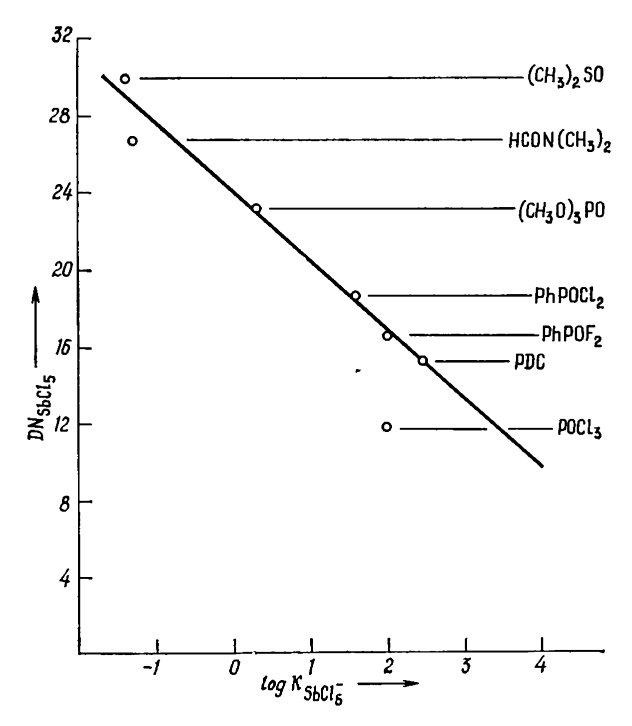


Рис. 8. График зависимости $\log K_{SbCl_6^-} - DN_{SbCl_5}$ **в различных растворителях.**

в чистом состоянии, содержат ионы хлора. В связи с этим их используют для получения хлоридных комплексов [36]

$$NOCl \rightleftarrows NO^+ + Cl^-$$

Таким образом, хлорметаллаты нитрозония образуются даже в отсутствие растворенного вещества, которое давало бы ионы хлора [36, 37]

$$FeCl_3 + NOCl \rightleftarrows NO^+ + [FeCl_4]^-$$

Подобным же образом комплексные хлориды металлов образуются в растворах хлористого иода [38].

Тионилхлорид [39, 40] и сульфурилхлорид [41, 42] имеют очень низкие донорные числа и хорошо растворяют ковалентные хлоридные соединения акцепторного характера, а также соли хлористого тетраалкиламмония; по этой причине хлоридные комплексы легко образуются в их растворах:

$$2(C_2H_5)_4NCl + SnCl_4 \longrightarrow [(C_2H_5)_4N]_2[SnCl_6]$$

Акцепторные хлориды при взаимодействии со стехиометрическими количествами R_4NCl обычно количественно превращаются в соответствующие хлоридные комплексы. С другой стороны, низкие донорные числа DN_{SbCl_5} тионилхлорида и сульфурилхлорида обусловливают плохую растворимость в них ионных и галогенных соединений переходных металлов. Поэтому в их растворах не образуются хлоридные комплексы щелочных и щелочноземельных металлов, а также большинства переходных металлов. Таким образом, эти растворители имеют ограниченное применение. В основном их используют для получения хлоридных комплексов некоторых элементов с объемистыми катионами типа $[R_4N]^+$.

Ацетилхлорид и бензоилхлорид [43—45] в качестве растворителей обладают аналогичными свойствами, в то время как $POCl_3$ [46] дихлорфосфениловая кислота [46], и оксихлорид селена [47] иногда имеют более высокие донорные числа. Эти растворители, особенно оксихлорид селена, который имеет подходящее значение диэлектрической проницаемости, используют для получения различных хлоридных комплексов.

Ионные соединения, например хлористый калий, легко растворяются в них, образуя хлоро-комплексы

$$KCl + SeOCl_2 \rightleftarrows K^+SeOCl_3^-$$

Другие анионные комплексы в этих растворителях не образуются вследствие сольволиза. Для получения бромидных комплексов в качестве растворителей можно использовать бромистый иод [48], бромистую ртуть [49, 50] или оксибромиды типа бензоилбромида [51, 52]. Возможно, что для этой цели пригоден также нитрозилбромид.

Однако эта группа растворителей имеет ограниченное применение. В реакциях с ковалентными соединениями в качестве растворителей были использованы хлороформ или бензол. В растворах уксусной кислоты [53], нитропроизводных углеводородов [54, 55], хлорбензоле [55] и бензоле [55] в качестве источника ионов хлора, образующих комплекс с хлоридом металла, был использован трифенилхлорметан. В растворителях с высокими донорными числами типа диметилсульфоксида и трибутилфосфата такие реакции не идут.

Большинство разнообразных растворителей для рассматриваемых целей должны иметь средние донорные числа, подходящие значения диэлектрических проницаемостей и не должны образовывать в ре-

зультате аутопротолиза некоторого типа анионные лиганды. В частности, в качестве таких растворителей можно рекомендовать ацетонитрил ($DN_{SbCl_5} = 14$, диэлектрическая проницаемость = 37), пропандиол-1,2-карбонат ($DN_{SbCl_5} = 15$, диэлектрическая проницаемость = 69) или сульфолан ($DN_{SbCl_5} = 14{,}3$, диэлектрическая проницаемость = 42). В их растворах легко образуются многочисленные бромидные, хлоридные, азидные, цианидные, тиоцианатные и другие комплексы металлов класса а [1].

Некоторые различия в свойствах ацетонитрила и пропандиол-1,2-карбоната (они имеют почти равные донорные числа) объясняются влиянием стерических факторов, т. е. различием молекул этих растворителей по форме и размерам. Молекулы ацетонитрила меньше и имеют более удобную форму, поэтому он лучше растворяет многие ионные соединения. Образование анионных комплексов также осуществляется в нем легче, чем в пропандиол-1,2-карбонате, хотя диэлектрическая проницаемость последнего выше.

Комплексные соединения с достаточно сильными лигандами можно также получать в растворителях с высокими донорными числами, например в триметилфосфате. Поэтому очень важно получить количественные данные о донорных свойствах конкурирующих лигандов (см. также стр. 216).

Б. Ионизация и диссоциация сольватных комплексов

Если растворитель обладает более сильными донорными свойствами, чем лиганд растворенного соединения, молекулы растворителя будут замещать лиганды X^- в акцепторной молекуле AX_n. Если лиганд X^- отрицательно заряжен, в растворе будут образовываться положительные ионы. Таким образом, становится очевидным, что высокая диэлектрическая проницаемость среды будет способствовать процессу диссоциации, следующему за ионизацией. Чтобы осуществилась реакция [4], растворитель должен обладать высоким донорным числом (т. е. более сильными донорными свойствами, чем лиганд X^-), подходящим значением диэлектрической проницаемости и иметь молекулы небольшого размера. Замещение лиганда X^- в сольватном комплексе молекулами растворителя протекает легче в присутствии соединения, проявляющего сильные акцепторные свойства по отношению к лиганду X^-. При таких условиях реакция осуществляется даже в растворителе со средним донорным числом, например в оксихлориде фосфора в присутствии пятихлористой сурьмы [57]:

$$Cl_4Ti(OPCl_3)_2 + Cl_5SbOPCl_3 \rightleftarrows [Cl_3Ti(OPCl_3)_3]^+ + [SbCl_6]^-$$

Так как в воде эти требования выполняются для очень многих соединений, она служит хорошим ионизирующим растворителем. Часто замещение лиганда молекулами воды происходит так быстро, что никакого промежуточного соединения типа галониевого при этом не образуется.

Ониевые ионы в некоторых неводных растворах

Растворитель / Ион	$POCl_3$	A	PDC	$C_6H_5POCl_2$	TMP	DMSO
$[MnBr]^+$		+				
$[MnCl]^+$		+				
$[CoBr]^+$		+			+	
$[CoN_3]^+$					+	
$[NiBr]^+$		+				
$[CuCl]^+$		+			+	+
$[CuN_3]^+$		+			+	+
$[VOCl]^+$		+	+			+
$[VON_3]^+$		+	+			+
$[ZnCl]^+$	+	+		+		+
$[HgCl]^+$	+			+		
$[TiCl]^{2+}$			+			
$[TiCl_2]^+$					+	
$[Ti(N_3)_2]^+$					+	
$[VBr]^{2+}$					+	
$[VBr_2]^+$		+				
$[VCl]^{2+}$			+		+	
$[VN_3]^{2+}$		+	+		+	
$[CrCl]^{2+}$					+	
$[CrCl_2]^+$		+	+			
$[CrN_3]^{2+}$					+	
$[Cr(N_3)_2]^+$		+	+			
$[FeCl]^{2+}$		+	+			
$[FeCl_2]^+$					+	
$[FeN_3]^{2+}$			+			
$[Fe(N_3)_2]^+$			+			
$[FeF_2]^+$						+
$[Fe(CN)_2]^+$						+
$[BCl_2]^+$	+	+		+		
$[AlCl]^{2+}$	+			+		
$[SeCl_3]^+$	+	+		+		
$[SnCl_3]^+$	+			+		
$[TiCl_3]^+$	+			+		
$[ZrCl_3]^+$	+					
$[PCl_4]^+$	+	+		+		
$[SbCl_4]^+$		+				
$[NbCl_4]^+$	+					
$[TaCl_4]^+$	+					

Примечание: AN — ацетонитрил.
PDC — пропандиол-1,2-карбонат.
TMP — триметилфосфат.
DMSO — диметилсульфоксид.

При растворении в воде $AlCl_3$ происходит полное замещение ионов хлора молекулами воды и дополнительная гидратация иона алюминия. В результате в растворе образуется полиядерный гидратированный ион Al^{3+}. Промежуточные продукты типа $[AlCl]^{2+}_{сольв}$ можно обнаружить в оксихлориде фосфора и дихлорфосфениловой кислоте [58] в присутствии пятихлористой сурьмы или хлорного железа [46]. Другие хлорониевые ионы образуются в растворителях со средними донорными числами в присутствии подходящих акцепторов [8]

$$NCl_n + pMCl_m \rightleftarrows [NCl_{n-p}]^{p+} + p[MCl_{m+1}]^-$$

В растворителях с высокими DN_{SbCl_5} ионизация идет до конца и все связи металл — галоген заменяются связями металл — растворитель. Диметилсульфоксид (DMSO, $DN_{SbCl_5} = 30$) способствует ионизации галогенных соединений. Хлорное железо в диметилсульфоксиде даже в присутствии большого избытка ионов хлора не присоединяет их и не образует ион $[FeCl_4]^-$. Электропроводящие растворы хлорного железа в диметилсульфоксиде содержат ионы $[Fe(DMSO)_6]^{3+}$ и ионы хлора [59, 60]. Подобным же образом ведут себя растворы хлорного железа в трибутилфосфате:

$$Cl_3Fe(DMSO)_3 + 3DMSO \rightleftarrows [Fe(DMSO)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

Спектр кристаллического сольватированного диметилсульфоксидом хлористого ванадила $[VOCl_2(DMSO)_3]$ обусловлен ионами $[VOCl]^+_{сольв}$.

При добавлении ионов хлора к раствору не обнаруживается ни спектр недиссоциированного двухлористого соединения, ни спектр анионного хлоридного комплекса. Таким образом, это соединение в диметилсульфоксиде легко распадается на ионы даже в присутствии избытка ионов хлора [61]

$$[(DMSO)_3VOCl_2] + DMSO \rightleftarrows [(DMSO)_4VOCl]^+ + Cl^-$$

По-видимому, бромистый ванадил в диметилсульфоксиде и трибутилфосфате тоже полностью ионизирован, но фтористый ванадил ведет себя иначе, так как ионы фтора обладают более сильными донорными свойствами по отношению к металлам класса а, чем ионы хлора и брома. Ионизация цианидов и тиоцианатов металлов класса а вряд ли возможна в растворителях с донорными числами ниже 25; иодиды и бромиды металлов класса а в растворителях с высокими донорными числами полностью ионизированы, в то время как иодиды и бромиды металлов класса б в этих средах не ионизированы.

В. Аутокомплексообразование

Когда координационные свойства донорного растворителя и лиганда различаются незначительно, обе реакции [2] и [4] могут привести к реакции [1], т. е. сольватный комплекс будет частично при-

соединять молекулы растворителя, самопроизвольно отдавая ионы лиганда, которые могут замещать молекулы растворителя в других сольватных комплексах, образуя комплексные анионы. Такой процесс называется аутокомплексообразованием.

В то время как образованию анионного комплекса способствуют растворители с низкими донорными числами и анионы X^- с сильными донорными свойствами, образованию сольватированного катиона (ионизации) благоприятствуют растворители с высокими донорными числами. Аутокомплексообразование следует ожидать в тех случаях, когда донорные свойства растворителя и анионного лиганда близки между собой.

Таблица 10

Примеры поведения некоторых систем в растворителях с разными донорными числами (донорные числа даны в скобках)
A^- — образование анионных комплексов

Система \ Растворитель (*DN*)	$POCl_3$ (11)	AN (14)	PDC (15)	TMP (23)	DMSO (30)
$Sb^{5+} + Cl^-$	A^-	Ауто-комплекс		Ионизация	Ионизация
$Co^{2+} + Br^-$		A^-	Ауто-комплекс	Ауто-комплекс	Ионизация
$Co^{2+} + Cl^-$		A^-		A^-	Ауто-комплекс
$Fe^{3+} + Cl^-$	A^-	A^-	A^-	Ауто-комплекс	Ионизация
$Fe^{3+} + N_3^-$		A^-		A^-	Ауто-комплекс
$Fe^{3+} + CN^-$		A^-		A^-	A^-
$VO^{2+} + Cl^-$		A^-	A^-	Ауто-комплекс	Ионизация
$VO^{2+} + N_3^-$		A^-	A^-	A^-	Ауто-комплекс

Примечание. Более детально этот вопрос обсуждается в гл. VIII.

Примеры аутокомплексообразования приведены в табл. 10, где A^- (анионный комплекс) означает легкое образование комплексного аниона в присутствии конкурирующего анионного лиганда X^-.

Аутокомплексообразование с данным катионом обычно происходит в растворителе с высоким донорным числом, когда конкурирующий лиганд также обладает сильными донорными свойствами. Ион брома — более слабый лиганд по отношению к иону Co^{2+}, чем ион хлора.

В пропандиол-1,2-карбонате и триметилфосфате [62] в довольно значительной степени происходит аутокомплексообразование $CoBr_2$, в то время как в диметилсульфоксиде, донорное число которого выше, аутокомплексообразование претерпевает $CoCl_2$ [59].

Аналогичные результаты получены для соединений трехвалентного железа. В то время как в триэтилфосфате [4] ($DN_{SbCl_5} = 23$) $FeCl_3$ претерпевает аутокомплексообразование, в растворителях с более высокими донорными числами, например в диметилсульфоксиде [59, 60] оно просто ионизируется. Хлорное железо образует тетрахлороферрат в растворителе с гораздо более низким донорным числом, например в оксихлориде фосфора [46] ($DN_{SbCl_5} = 11$). С более сильными конкурирующими лигандами, такими, как азиды, аутокомплексообразование обнаружено в диметилсульфоксиде, в котором цианидные ионы, обладающие более сильными донорными свойствами, легко образуют анионные комплексные цианиды [63].

4. Сольватация и донорные свойства

Сольватация растворенных веществ — чрезвычайно важное явление в растворах. Она включает как координацию молекул растворителя, так и дополнительное присоединение последних к растворенным частицам с отчетливо выраженным более слабым взаимодействием. Так как донорное число характеризует способность донорного растворителя к координации акцептором, интересно исследовать зависимость между донорным числом и сольватацией [64].

Соотношение между стандартной свободной энергией ΔG_0 реакции $M_{тв} \rightarrow M^{z+}_{сольв}$ и стандартным электродным потенциалом E_0 системы $M_{тв}/M^{z+}_{сольв}$ выражается уравнением $\Delta G_0 = -zF \cdot E_0$. Для оценки величины стандартного электродного потенциала иона металла рассмотрим состоящий из трех стадий цикл Борна — Хабера: а) возгонка металла; б) ионизация газообразного атома металла; в) сольватация иона.

Для данного иона металла энергия стадий а) и б) остается постоянной и, следовательно, значение E_0 в различных растворителях определяется соответствующей свободной энергией сольватации.

Для металлов, которые растворимы в ртути (например, щелочные и щелочноземельные металлы), полярографический потенциал полуволны $E_{1/2}$ представляет собой функцию 1) стандартного электродного потенциала пары металл — ион металла; 2) величины растворимости металла в ртути и 3) свободной энергии амальгамирования. Величины 2) и 3) не зависят от природы растворителя.

Таким образом, для реакции обратимого восстановления потенциал полуволны — это мера взаимодействия иона металла с молекулами растворителя по реакции

$$M^{z+}_{сольв} + ze^- \longrightarrow M(Hg) + \text{растворитель}$$

В случае необратимого восстановления потенциал полуволны определяется не только стандартным электродным потенциалом, но и полярографическим перенапряжением. В простом электродном процессе полярографическое перенапряжение обусловлено взаимодействием иона металла с растворителем и, следовательно, величину $E_{1/2}$ простого необратимого восстановления можно также рассматривать как функцию сольватации.

Для сравнения потенциала полуволны данного иона металла в разных растворителях а) измерения следует выполнять относительно определенного электрода сравнения (например, водного насыщенного каломельного электрода), б) необходимо исключить фазовый потенциал. Последнее условие можно достигнуть с достаточным приближением по методу стандартных ионов, предложенному Плесковым [65]; этот метод основан на допущении, что энергия сольватации иона Rb^+ практически постоянна во всех растворителях, т. е. это значит, что $E_{1/2}Rb^+$ почти постоянен во всех растворителях. Комплексообразование минимально, если в качестве фонового электролита используют перхлораты, а эффект образования ионной пары незначителен в растворителях со средними или высокими диэлектрическими проницаемостями ($\varepsilon > 20$).

Зависимости между сдвигом потенциала полуволны в различных растворителях и такими физическими свойствами растворителей, как диэлектрическая проницаемость или вязкость, не обнаружено [66—70], но при этом установлено, что основное значение имеют сольватирующие свойства растворителя.

Сравнение выраженных в рубидиевой шкале потенциалов полуволн ионов щелочных и щелочноземельных металлов в различных растворителях (табл. 11) показывает, что существует соотношение между $E_{1/2}$ и донорным числом растворителя, а не его диэлектрической проницаемостью (табл. 12). Несмотря на то что диэлектрические проницаемости CH_3CN и PDC различны, потенциалы полуволн данного иона в обоих растворителях одинаковы, так же как их донорные числа. CH_3CN и DMA имеют почти одинаковые диэлектрические проницаемости, но донорное число DMA гораздо выше. И действительно, значение $E_{1/2}$ более отрицательно в DMA по сравнению с CH_3CN, что указывает на большую стабильность сольватного комплекса в DMA;

Потенциал полуволны иона Cs^+ почти не зависит от природы растворителя, так же как это было постулировано для иона Rb^+. Ионы Na^+ и K^+ имеют еще низкие значения энергий сольватации, но они изменяются при изменении природы растворителя, понижаясь с уменьшением донорного числа. Эта зависимость отчетливее выражена для Li, который склонен сольватироваться больше, чем ионы других щелочных металлов.

При переходе к ионам, которые сильнее сольватируются (ионы щелочноземельных металлов), изменение потенциалов полуволн с изменением растворителя становится более отчетливым.

Таблица 11

Потенциалы полуволн ионов щелочных и щелочноземельных металлов в различных растворителях (в вольтах), измеренные по сравнению с водным насыщенным каломельным электродом и с потенциалом полуволны иона Rb^+ (курсивом)

Растворитель / Литература	DMSO [71]	DMA [72]	DMF[a] [73]	Вода [74]	Ацетон [75]	PDC [76]	CH_3CN [77]	Бензонитрил [66]
Li^+	−2,45	−2,38	−1,81	−2,33		−1,99	−1,95	−1,82
	−0,39	*−0,34*	*−0,29*	*−0,20*		*−0,02*	*+0,03*	*+0,06*
Na^+	−2,07	−2,06	−1,53	−2,12	−1,92	−1,96	−1,85	−1,74
	−0,01	*−0,02*	*−0,01*	*+0,01*	*+0,05*	*+0,01*	*+0,13*	*+0,14*
K^+	−2,11	−2,08	−1,55	−2,14	−1,97	−1,84	−1,96	
	−0,05	*−0,04*	*−0,03*	*−0,01*	*−0,00*	*+0,13*	*+0,02*	
Rb^+	−2,06	−2,04	−1,52	−2,13	−1,97	−1,97	−1,98	−1,88
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs^+	−2,03	−2,03	−1,53	−2,09		−1,97	−1,97	
	+0,03	*+0,01*	*−0,01*	*+0,04*		0,00	*+0,01*	
Mg^{2+}	−2,28	−2,30		−2,20	−1,75	−1,72	−1,84	−1,62
	−0,22	*−0,26*		*−0,07*	*+0,22*	*+0,25*	*+0,14*	*+0,26*
Ca^{2+}	−2,30	−2,37	−1,84	−2,20		−1,92	−1,82	−1,73
	−0,24	*−0,33*	*−0,31*	*−0,07*		*+0,05*	*+0,16*	*−0,15*
Sr^{2+}	−2,10	−2,23	−1,64	−2,11		−1,83	−1,76	−1,72
	−0,04	*−0,19*	*−0,12*	*+0,02*		*+0,14*	*+0,22*	*+0,16*
Ba^{2+}	−2,09	−2,02	−1,49	−1,92		−1,67	−1,63	−1,58
	−0,03	*+0,02*	*+0,03*	*+0,21*		*+0,30*	*−0,35*	*+0,30*

[a] По отношению к ртутному капельному электроду.

Таблица 12

Диэлектрические проницаемости и донорные числа различных растворителей

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Донорное число
DMSO	45	29,8
DMA	37,8	27,8
DMF	36,7	26,6
Вода	81	18
Ацетон	20,7	17
PDC	69	15,1
CH_3CN	38,8	14,1
Бензонитрил . .	25,2	11,9

Такое же соотношение обнаружено при сравнении потенциалов полуволн ионов ванадия(III), ванадила и хрома(III) в воде, диметилформамиде и диметилсульфоксиде [78].

Количественные соотношения невозможно получить до тех пор, пока экспериментальные данные не будут получены в точно аналогичных условиях и пока не будут учтены другие вклады в эти данные, такие, как коэффициенты активности заряженных частиц и фоновых электролитов и микроскопические эффекты (структура растворителя и диэлектрическая проницаемость в ближайшем окружении иона). Однако соотношение между потенциалами полуволн данного иона в различных растворителях и донорным числом растворителя дает основание предполагать, что в действительности с увеличением донорных свойств растворителя его сольватирующие свойства становятся сильнее.

Недавно было показано, что методом ЯМР можно получить определенные числа сольватации некоторых катионов металлов в воде [79], метаноле [80], жидком аммиаке [81], N,N-диметилформамиде [82] и диметилсульфоксиде. Для иона Mg^{2+} в жидком аммиаке было получено необычное число сольватации, равное пяти [81]. Установлено, что в метаноле в первичной сольватной оболочке иона магния с каждым ионом магния связано шесть молекул растворителя. Так как для аммиака получен сигнал только лоренцевой формы, можно полагать, что между неэквивалентными молекулами аммиака происходит быстрый обмен. Полагают, что наиболее важным фактором, который приводит к образованию пентааммиаката магния, должно быть выраженное образование ионных пар, которое, как известно, происходит в жидком аммиаке [81].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gutmann V.*, Coord. Chem. Revs, **2**, 239 (1967).
2. *Gutmann V.*, Emeléus Volume, to be published by Cambridge University press.
3. *Drago R. S.*, *Meek D. W.*, J. Phys. Chem., **65**, 1446 (1961).
4. *Meek D. W.*, *Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4322 (1961).
5. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Rev. Chim. Min., **3**, 941 (1967).
6. *Briegleb G.*, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.
7. *Lindqvist I.*, *Zackrisson M.*, Acta Chem. Scand., **14**, 453 (1960).
8. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, in Friedel-Crafts and Related Reactions, Ed. G. Olah, Vol. I, p. 367, Interscience, New York, 1963.
9. *Drago R. S.*, *Purcell K. F.*, Chapter 5 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, London, New York, 1965.
10. *Gutmann V.*, *Steininger A.*, *Wychera E.*, Mh. Chem., **97**, 460 (1966).
11. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, *Mairinger F.*, Mh. Chem., **97**, 1265 (1966).
12. *Gutmann V.*, Halogen Chemistry, Ed. V. Gutmann, Vol. II, p. 399 ff., Acad. Press, London and New York, 1967.
13. *Bolles T. F.*, *Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3921 (1966).
14. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, *Angelov S.*, unpublished.
15. *Drago R. S.*, *Mode V. A.*, *Kay J. G.*, *Lydy D. L.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5010 (1965).

16. *Person W. B., Golton W. C., Popov A. I.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 891 (1963).
17. *Joesten M. D., Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3817 (1962).
18. *Middaugh R. L., Drago R. S., Niedzielski R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 388 (1964).
19. *Nagakura S.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3070 (1954).
20. *Tamres M., Brandon S. M.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2129 (1960).
21. *Aksnes G., Gramstad T.*, Acta Chem. Scand., **14**, 1485 (1960).
22. *Joesten M. D., Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2696 (1962).
23. *Joesten M. D., Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2037 (1962).
24. *Drago R. S., Wayland B. B., Carlson R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3125 (1963).
25. *Drago R. S., Wenz D. A., Carlson R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1106 (1962).
26. *Gutmann V., Wychera E.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 257 (1966).
27. *Drago R. S., Wayland B. B.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3751 (1965).
28. *Selbin J., Ortolano T. R.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 37 (1964).
29. *Carlin R. L., Walker F. A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2128 (1965).
30. *Selbin J.*, Chem. Revs., **65**, 168 (1965).
31. *Seel F., Bauer H.*, Z. Naturf. **2b**, 397 (1947).
32. *Seel F., Nogradi J., Rosse R.*, Z. anorg. allg. Chem., **269**, 197 (1952).
33. *Seel F.*, Z. anorg. allg. Chem., **250**, 331 (1943); **252**, 24 (1943).
34. *Hyman H. H., Katz J. J.*, Chap. II in Non Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London, New York, 1965.
35. *Sharpe A. G.*, Chap. VII in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London, New York, 1965.
36. *Burg A. B., Campbell G. W.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1964 (1948).
37. *Burg A. B., McKenzie D. E.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3243 (1954).
38. *Gutmann V.*, Z. anorg. allg. Chem., **264**, 156 (1951).
39. *Spandau H., Brunneck E.*, Z. anorg. allg. Chem., **270**, 201 (1952).
40. *Spandau H., Brunneck E.*, Z. anorg. allg. Chem., **278**, 197 (1955).
41. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **85**, 393 (1954).
42. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **85**, 404 (1954).
43. *Gutmann V., Tannenberger H.*, Mh. Chem., **88**, 216, 292 (1957).
44. *Gutmann V., Hampel G.*, Mh. Chem., **92**, 1048 (1961).
45. *Singh J., Paul R. C., Sandhu S. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 846.
46. *Gutmann V.*, Oesterr. Chem. Ztg., **62**, 326 (1961).
47. *Smith G. B. L.*, Chem. Revs., **23**, 165 (1938).
48. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **82**, 156 (1951).
49. *Jander G., Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **261** (1950).
50. *Jander G., Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **262**, 22 (1950).
51. *Gutmann V., Utvary K.*, Mh. Chem., **89**, 186, 732 (1958).
52. *Gutmann V., Utvary K.*, Mh. Chem., **90**, 710 (1959).
53. *Gotton J. L., Evans A. G.*, J. Chem. Soc., **1959**, 2988.
54. *Bayles J. W., Evans A. G., Jones J. R.*, J. Chem. Soc., **1955**, 206.
55. *Bayles J. W., Evans A. G., Jones J. R.*, J. Chem. Soc., **1957**, 2020.
56. *Baaz M., Gutmann V., Masaguer J. R.*, Mh. Chem., **92**, 590 (1961).
57. *Agermann M., Andersson L. H., Lindqvist I., Zackrisson M.*, Acta Chem. Scand., **12**, 477 (1958).
58. *Baaz M., Gutmann V., Hübner L., Mairinger F., West T. S.*, Z. anorg. allg. Chem., **311**, 302 (1961).
59. *Gutmann V., Hübner L.*, Mh. Chem., **92**, 1261 (1961).
60. *Gutmann V., Hampel G.*, Mh. Chem., **94**, 830 (1963).
61. *Gutmann V., Laussegger H.*, Mh. Chem., **98**, 439 (1967).
62. *Gutmann V., Fenkart K.*, Mh. Chem., **98**, 1 (1967).
63. *Csiszar B,. Gutmann V., Wychera E.*, Mh. Chem., **98**, 12 (1967).
64. *Gutmann V., Peychal-Heiling G., Michlmayr M.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 501 (1967).
65. *Плесков В. А.*, Усп. химии, **16**, 254 (1947).
66. *Larson R. C., Iwamoto R. T.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3239, 3526 (1960).

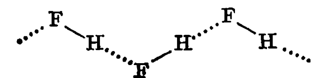
67. *Takahashi R.*, Talanta, **12**, 1211 (1965).
68. *Kolthoff I. M.*, J. Pol. Soc., **10**, 22 (1964).
69. *Coetzee J. F., McGuire D. K.*, J. Phys. Chem., **67**, 1814 (1963).
70. *Bruss D. B., de Vries T.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 733 (1956).
71. *Schöber G., Gutmann V.*, Adv. in Polarography, Ed. I. S. Longmuir, p. 940, Pergamon Press, London, 1960.
72. *Gutmann V., Peychal-Heiling G., Michlmayr M.*, Anal. Chem., in press.
73. *Brown G. H., Al-Urfali R.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2113 (1958).
74. *Meites L.*, Polarographic Techniques, Interscience, New York, 1955.
75. *Coetzee J. F., Wei-San Siao*, Inorg. Chem., **2**, 14 (1963).
76. *Gutmann V., Kogelnig M., Michlmayr M.*, Mh. Chem., in press.
77. *Kolthoff I. M., Coetzee J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 870 (1957).
78. *Michlmayr M., Gutmann V.*, Inorg. Chim. Acta, **1**, 471 (1967).
79. *Connick R. E., Fiat D. N.*, J. Chem. Phys., **39**, 1349 (1963).
80. *Swinehart J. H., Taube H.*, J. Chem. Phys., **37**, 1579 (1962).
81. *Swift T. J., Lo H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3988 (1967).
82. *Matwiyoff N. A.*, Inorg. Chem., 5, 788 (1966).
83. *Thomas S., Reynolds W. L.*, J. Chem. Phys., **44**, 3148 (1966).

Глава III

Химия координационных соединений в протолитических донорных растворителях

1. Общие свойства протолитических растворителей

Наличие водородных связей в жидком состоянии — наиболее важная особенность строения протолитических растворителей. Сила водородных связей меняется от растворителя к растворителю, при этом каждый растворитель можно охарактеризовать значением степени ассоциации. Поскольку водородные связи в таких растворителях в основном обусловлены слабым электростатическим взаимодействием между диполями растворителя, самое сильное взаимодействие отмечено в жидком фтористом водороде (8 *ккал/моль*), в котором, по-видимому, имеются зигзагообразные цепи, создаваемые сильными водородными связями между молекулами растворителя



В жидкой воде атом кислорода окружен четырьмя соседними атомами, поэтому водородные связи здесь слабее (5 *ккал/моль*); еще слабее они в жидком аммиаке. Гидриды элементов следующего периода PH_3, H_2S и HCl не проявляют тенденции к образованию водородных связей. Это следует из сравнения их температур замерзания и кипения.

Ассоциация в HF, H_2O и NH_3 сохраняется также, когда образуются ионы растворителя при аутоионизации, обычно представляемой следующими уравнениями:

$$2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^-$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Сольватацию протона обычно представляют в виде наиболее простого его сочетания с молекулой растворителя, но правильнее было бы представить ион H_2F^+ как $[(HF)_nH]^+$, а ион F^- как $[(HF)_mF]^-$.

Большая подвижность ионов растворителя свидетельствует о том, что перенос протона осуществляется очень легко. Механизм реакций переноса протона, впервые в 1806 г. описанный Гроттусом, напоминает цепной. В соответствии с этим механизмом протон присоединяется к ассоциированной частице растворителя, которая в свою

очередь может передавать другой протон соседней молекуле растворителя. Большая подвижность анионов растворителя также определяется реакцией переноса протона: частица растворителя, связанная водородным мостиком с соседней частицей, может передавать ей протон, превращаясь при этом в анион. Образовавшийся анион может оторвать протон от другой молекулы, оставляя таким образом донорную частицу с отрицательным зарядом.

Жидкий аммиак, по-видимому, составляет исключение из этого правила. Известно, что растворы кислот и оснований в аммиаке обладают высокой электропроводностью, но такого же порядка электропроводность растворов других электролитов в этом растворителе. Различие между аммиаком и такими растворителями, как вода или фтористый водород, можно объяснить исходя из их структуры: в воде и жидком фтористом водороде все частицы, участвующие в многократных реакциях переноса протона, например H_3O^+, H_2O, OH^- и H_2F^+, HF и F^-, имеют неподеленные электронные пары. В противоположность этому ион NH_4^+ в жидком аммиаке симметричен, неполярен, не имеет неподеленных пар и отдает протон не очень легко [1] (ион NH_4^+ — очень слабая, а ион H_3O^+ — самая сильная кислота по Брёнстеду).

Большой подвижностью обладают ионы растворителя в безводной серной и фтористоводородной кислотах, но катионы, образующиеся в спиртах, например метиловом и этиловом, значительно менее подвижны.

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$

К протолитическим растворителям относятся также азотная кислота, карбоновые кислоты, например муравьиная и уксусная, а также гидразин, цианистоводородная кислота и в несколько меньшей степени сероводород и галоидоводороды:

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$2HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + HCOO^-$$

$$2CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

$$2N_2H_4 \rightleftarrows N_2H_5^+ + N_2H_3^-$$

$$2HCN \rightleftarrows H_2CN^+ + CN^-$$

$$2H_2S \rightleftarrows H_3S^+ + SH^-$$

$$3HCl \rightleftarrows H_2Cl^+ + HCl_2^-$$

Кислотно-основные процессы во всех протолитических растворителях можно описать в рамках теории Брёнстеда — Лаури.

Все эти растворители содержат сольватированные протоны обычно в виде катионов растворителя, и именно этим в значительной степени определяются особенности химических процессов в их растворах. Брёнстедовские кислоты обычно характеризуются своей кислотной силой в воде, т. е. константой кислотности в этом растворителе. Так, уксусная и фтористоводородная кислоты при комнатной температуре в воде являются сравнительно слабыми кислотами с $K \sim 10^{-5}$. Но если уксусную кислоту растворить в жидком фтористом водороде, то она в этой среде становится основанием (*уксусное основание*), так как сродство фтористого водорода к протону больше, чем уксусной кислоты. То же самое справедливо и для азотной кислоты:

$$CH_3COOH + HF \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + F^-$$

$$\underset{\text{Основание I}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Кислота II}}{HNO_3} \rightleftarrows \underset{\text{Кислота I}}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{Основание II}}{NO_3^-}$$

Несмотря на то что азотная кислота в воде гораздо сильнее, чем фтористоводородная кислота, при растворении в жидком фтористом водороде она ведет себя подобно основанию

$$\underset{\text{Основание I}}{HNO_3} + \underset{\text{Кислота II}}{HF} \rightleftarrows \underset{\text{Кислота I}}{H_2NO_3^+} + \underset{\text{Основание II}}{F^-}$$

$HClO_4$, по-видимому, кислота в большинстве других *кислотных систем*:

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftarrows ClO_4^- + CH_3COOH_2^+$$

$$HClO_4 + HF \rightleftarrows ClO_4^- + H_2F^+$$

$$\underset{\text{Кислота II}}{HClO_4} + \underset{\text{Основание I}}{HNO_3} \rightleftarrows \underset{\text{Основание II}}{ClO_4^-} + \underset{\text{Кислота I}}{H_2NO_3^+}$$

Примером того, какое влияние на поведение растворенного вещества оказывает относительное сродство к протону, служит ацетамид, который ведет себя в воде как основание, а в жидком аммиаке как кислота:

В воде:

$$\underset{\text{Основание}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{Кислота}}{H_2O} \rightleftarrows CH_3CONH_3^+ + OH^-$$

В аммиаке:

$$\underset{\text{Кислота}}{CH_3CONH_2} + \underset{\text{Основание}}{NH_3} \rightleftarrows CH_3CONH^- + NH_4^+$$

Вообще растворители с высоким сродством к протону, такие, как жидкий аммиак или гидразин, оказывают нивелирующее действие на кислоты, в то время как растворители с низким сродством

к протону, такие, как уксусная кислота, фтористый водород и азотная или серная кислоты, оказывают нивелирующее действие на основания.

Некоторые органические азотистые основания в воде проявляют чрезвычайно слабые основные свойства, поэтому их нельзя определить ацидиметрическим (кислотным) титрованием, однако они легко титруются хлорной кислотой в растворе уксусной кислоты, поскольку кислотные растворители оказывают нивелирующее действие на основания. Для исследования кислотно-основных реакций в протолитических растворителях можно использовать обычные цветные кислотно-основные индикаторы.

Хорошо известен тот факт, что уксусная кислота проявляет более сильные кислотные свойства в жидком аммиаке, чем в воде. Из этого, однако, не следует, что константа диссоциации уксусной кислоты в жидком аммиаке выше, чем в воде. Константы диссоциации характеризуют кислотность соединения в данном конкретном растворителе, поэтому их сравнение в различных растворителях лишено смысла. При добавлении уксусной кислоты к воде в ней образуются ионы H_3O^+, точно так же как в жидком аммиаке в присутствии уксусной кислоты образуются ионы NH_4^+, но различие в диэлектрических проницаемостях этих растворителей приводит к тому, что действительная концентрация ионов NH_4^+ в жидком аммиаке ниже, чем концентрация ионов H_3O^+ в воде при одинаковой концентрации добавленной уксусной кислоты. Ион H_3O^+ — более сильная кислота, чем ион NH_4^+.

При проведении кислотно-основных реакций в различных растворителях, отличающихся константами аутопротолиза (табл. 13),

Таблица 13

Константы аутопротолиза *K* различных растворителей при 25°

Растворитель	$-\log K$
Аммиак	~ 30
Уксусная кислота	~ 13
Этиловый спирт	19
Фтористый водород	~ 10
Муравьиная кислота	6
Серная кислота	3,6
Фосфорная кислота	2

можно использовать кислотно-основные индикаторы с разными интервалами перехода окраски.

Следует помнить, что вследствие высоких кислотных свойств иона H_3O^+ (самая сильная кислота, известная в водных растворах) pH его приблизительно равен pH_3O^+. В аммиаке катион растворителя NH_4^+ — гораздо более слабая кислота, поэтому значение pNH_4^+ отличается от значения pH, тем не менее в большинстве протолитических растворителей можно использовать обычные цветные индикаторы для кислотно-основного титрования.

Донорные свойства аммиака сильнее, чем воды. Однако определить донорное число в растворителе с водородными мостиками очень трудно, так как влияние водородных связей неизвестно. К протолитическим донорным растворителям относятся также гидразин, карбоновые кислоты, спирты и амиды. К протолитическим акцепторным растворителям можно отнести галоидоводороды, цианистый водород, серную, азотную и фосфорную кислоты (гл. IV).

2. Жидкий аммиак

Жидкий аммиак — один из наиболее известных неводных растворителей. На его примере удобно рассмотреть некоторые общие положения. Более детальные сведения можно найти в нескольких исчерпывающих обзорных статьях [2—17]. В твердом аммиаке обнаружены водородные связи [18]; значительная ассоциация обнаружена также в жидком состоянии [16].

Таблица 14

Некоторые физические свойства аммиака

Температура плавления, °C	—77,8
Температура кипения при 760 *мм рт. ст.*, °C	—33,5
Плотность в парах, *г·см*$^{-3}$	0,681
Молярный объем в парах, *см*^{3}·*г*$^{-1}$	25,0
Удельная электропроводность при 33°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Диэлектрическая проницаемость при —33°	23,0
Дипольный момент, *дебай*	0,93
Вязкость в парах, *спуаз*	0,2543
Теплота испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	5,58

Таблица 15

Теплоты растворения в воде и аммиаке

Соединение	ΔH в H_2O (25°)	ΔH в NH_3 (—33°)
NaCl	+1,02	—11,57
KI	+4,95	—7,89
NH_4Cl	+3,71	—6,95
NH_4I	+3,3	—13,37

Аммиак обладает сильно выраженными основными свойствами, поэтому теплоты растворения солей в жидком аммиаке часто бывают выше, чем в воде.

Донорные свойства аммиака сильнее, чем воды. Об этом свидетельствует легкость образования некоторых аммиакатов переходных металлов в водных растворах. Известны многочисленные кристаллические соединения аммиака, в которых атом азота со своей неподеленной электронной парой действует как донорный атом; во многих соединениях имеются водородные мостики, поэтому легко осуществляется перенос протона

$$NH_4^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_3 + NH_4^+ \quad (H^+)$$

В то время как для иона H_3O^+ в воде наблюдается аномальный механизм электропроводности, для иона NH_4^+ в жидком аммиаке такой аномалии не обнаружено. Это объясняется тем, что ион NH_4^+ не содержит неподеленных электронных пар и не обладает дипольным моментом.

Благодаря сильным донорным свойствам аммиака многие ионные соединения растворимы в нем лучше, чем в воде. Некоторые данные о растворимости недавно собраны в таблицу Яндером [16]. В табл. 16 приведено несколько примеров.

Таблица 16

Растворимость некоторых солей щелочных металлов (*г*/100 *г* растворителя)

Соединение	Растворимость в H_2O при 20°	Растворимость в NH_3 при —35°
$LiNO_3$	52	243
$NaNO_3$	92	98
KNO_3	38	10
NaCl	37	3

В аммиаке хорошо растворимы нитраты, цианиды и тиоционаты, а также многие другие 1 : 1-электролиты. Растворимость солей при переходе от фторидов к иодидам обычно возрастает, при этом растворимость галогенидов серебра изменяется в обратном порядке по сравнению с растворимостью в воде.

Растворимость 1 : 2-электролитов и полиэлектролитов меньше. В качестве примеров можно привести многочисленные карбонаты, сульфаты, фосфаты и окиси. Галогениды и псевдогалогениды щелочноземельных металлов, которые также относятся к этой группе, гораздо менее растворимы, чем соответствующие соединения щелочных металлов.

Сильное взаимодействие между аммиаком и некоторыми ионами переходных металлов, такими, как Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и Ag^{+}, является причиной хорошей растворимости этих солей в жидком аммиаке.

Соединения, образующие водородные связи с аммиаком, хорошо растворимы в нем, так же, как в других растворителях с водородными связями. Примерами могут служить углеводы, эфиры, амины и фенолы.

В аммиаке осуществимы многие реакции обмена, которые не идут в воде. В качестве примера можно привести хорошо известную реакцию AgCl с $Ba(NO_3)_2$ с образованием почти нерастворимого $BaCl_2$

$$Ba(NO_3)_2 + 2AgCl \longrightarrow BaCl_2\downarrow + 2AgNO_3$$

В жидком аммиаке вследствие хорошей растворимости легко образуются амиды многих тяжелых металлов. Ниже приведены реакции, подтверждающие это [20]:

$$AgNO_3 + KNH_2 \longrightarrow AgNH_2 + KNO_3$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2KNH_2 \longrightarrow Pb(NH_2)_2 + 2KNO_3$$

$$ZnI_2 + 2KNH_2 \longrightarrow Zn(NH_2)_2 + 2KI$$

Некоторые из них проявляют в жидком аммиаке амфотерные свойства и поэтому лучше растворимы в присутствии большого избытка амида щелочного металла [21—24]

$$AgNH_2 + NH_2^- \rightleftarrows [Ag(NH_2)_2]^-$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2NH_2^- \rightleftarrows [Zn(NH_2)_4]^{2-}$$

Так как сульфиды щелочноземельных металлов мало растворимы, их можно осадить по таким схемам

$$(NH_4)_2S + Ca(NO_3)_2 \longrightarrow CaS\downarrow + 2NH_4NO_3$$

$$(NH_4)_2S + Ba(NO_3)_2 \longrightarrow BaS\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Молекулы жидкого аммиака связаны водородными связями, энергия которых несколько меньше, чем в воде. Чистый жидкий аммиак характеризуется незначительной электропроводностью, что было объяснено аутоионизацией жидкости, а затем подтверждено потенциометрическими измерениями [16, 25].

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \quad (H^+ \text{ от второй молекулы к первой})$$

Так как жидкий аммиак является сильным акцептором по отношению к протону, то почти каждый потенциальный донор протонов в аммиаке действует как кислота, поэтому жидкий аммиак оказывает нивелирующее действие на кислоты. В жидком аммиаке перенос протона от уксусной кислоты происходит полнее, но ошибочно было

бы полагать, исходя из повышенной ионизации уксусной кислоты, что ее кислотные свойства при этом также увеличиваются. В действительности константа диссоциации уксусной кислоты в воде и ацетата аммония в жидком аммиаке примерно одинаковы (табл. 17).

Таблица 17

Константы диссоциации «аммонокислот» в жидком аммиаке при —35°

Кислота	K_a в NH_3
NH_4ClO_4	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$
NH_4NO_3	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
NH_4Cl	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
NH_4Br	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
NH_4CN	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$
$(NH_4)_2S$	$9{,}8 \cdot 10^{-4}$
NH_4OOCCH_3	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$

Следует помнить, что ионы NH_4^+ в жидком аммиаке проявляют более слабые кислотные свойства, чем ионы H_3O^+ в воде, и что K_A — константа диссоциации по определению Брёнстеда — характеризует силу кислоты только лишь в определенном растворителе. Кроме того, уже было отмечено, что бессмысленно сравнивать константы диссоциации кислот в разных растворителях [26]. Так, сульфат аммония мало растворим, поэтому кислотность раствора серной кислоты в жидком аммиаке мала.

Скорость обмена протонов в жидком аммиаке была измерена методом ЯМР. Спектр протонного магнитного резонанса жидкого аммиака представляет собой триплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием протонов с ядром ^{14}N. При добавлении следовых количеств аммонийной соли триплетный сигнал превращается в синглет. Это объясняется быстро протекающим процессом обмена

$$NH_3 + NH_4^+ \xrightarrow{H^+} \rightleftarrows NH_4^+ + NH_3$$

На основании грубой оценки концентрации иона аммония, вызывающей перекрывание в триплете, была рассчитана константа скорости обмена, которая равна $5 \cdot 10^8$ *л/моль·сек.*

Обмен между молекулами растворителя и комплексными ионами типа $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ протекает очень быстро [28], но обмен $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ с аммиаком происходит медленно и описывается уравнением бимолекулярной реакции с константой скорости $1{,}3 \cdot 10^{-6}$. По уширению линии ЯМР было установлено, что обмен ^{14}N между $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и молекулами аммиака из объема

растворителя описывается мономолекулярной реакцией с константой скорости $4{,}7 \cdot 10^4$ *сек*$^{-1}$ при 25° [28].

Ионное произведение самоионизации жидкого аммиака, рассчитанное из потенциометрических измерений с использованием ячейки

$$\mathrm{Pt,\ H_2\,|\,0{,}1}M\ \mathrm{NH_4NO_3\,|\,насыщ.\ KNO_3\,|\,KNH_2\,|\,Pt,\ H_2}$$

равно $K = 1{,}9 \cdot 10^{-33}$ при —50° [25], а из других измерений [29, 30] найдены значения K от $5 \cdot 10^{-27}$ до $2{,}20 \cdot 10^{-28}$.

Растворимые амиды в жидком аммиаке ведут себя как основания; формально они аналогичны гидроокисям в воде. Точно так же амиды типа Pb(NH) формально аналогичны окисям в воде и при добавлении растворителя могут проявлять основные свойства. Кроме того, в жидком аммиаке известен третий тип потенциальных оснований, а именно нитриды

В воде:

$$\mathrm{NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-}$$

$$\mathrm{PbO + H_2O \rightleftarrows Pb^{2+} + 2OH^-}$$

В жидком аммиаке:

$$\mathrm{NaNH_2 \rightleftarrows Na^+ + NH_2^-}$$

$$\mathrm{Pb(NH) + NH_3 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2NH_2^-}$$

$$\mathrm{Mg_3N_2 + 4NH_3 \rightleftarrows 3Mg^{2+} + 6NH_2^-}$$

Главные особенности химии координационных соединений в жидком аммиаке обусловлены *сольволитическими реакциями*, которые в этом растворителе часто называют *аммонолитическими реакциями* или *аммонолизом*.

В рамках данной книги невозможно дать полного описания реакций этого типа, остановимся лишь на нескольких примерах.

Оксихлорид фосфора гидролизуется водой, образуя фосфорную кислоту, а аммонолиз этого соединения приводит к образованию окситриамида фосфора [31]:

$$\mathrm{POCl_3 + 3H_2O \longrightarrow PO(OH)_3 + 3HCl}$$

$$\mathrm{POCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow PO(NH_2)_3 + 3NH_4Cl}$$

Хлорид фосфора(V) с жидким аммиаком образует ряд фосфонитрильных соединений

$$n\mathrm{PCl_5} + n\mathrm{NH_3} \longrightarrow (\mathrm{PNCl_2})_n + 3n\mathrm{HCl},$$

которые известны в виде кристаллических циклических соединений и аморфных цепных соединений [32]

Аммонолиз $(C_6H_5NPCl_3)_2$ протекает по следующей схеме [33]:

$$\begin{array}{c} \text{Cl}\quad\text{Cl}\quad\text{Cl} \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagup\quad\diagdown \\ C_6H_5N\qquad NC_6H_5 \\ \diagdown\quad\diagup \\ \text{P} \\ \diagup\ |\ \diagdown \\ \text{Cl}\quad\text{Cl}\quad\text{Cl} \end{array} + 10NH_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} NH_2 \qquad NH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5NH\text{-}P \cdots N \cdots P\text{-}NHC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ NH_2 \qquad NH_2 \end{array} \right]^+ Cl^- + 5NH_4Cl$$

Из хлорида серы и аммиака путем диспропорционирования легко образуется тетрасульфотетранитрид:

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \longrightarrow S_4N_4 + 12NH_4Cl + 8S$$

Фторид кремния(IV) с аммиаком образует комплексное соединение, в котором координационное число кремния равно шести [34, 35]

$$SiF_4 + 2NH_3 \longrightarrow SiF_4(NH_3)_2$$

$$\begin{array}{c} F \\ | \\ F-Si-F \\ | \\ F \end{array} + 2NH_3 \longrightarrow \begin{array}{c} F\quad F\quad \\ \diagdown | \diagup NH_3 \\ Si \\ \diagup | \diagdown NH_3 \\ F\quad F\quad \end{array}$$

а тетрахлорид кремния подвергается аммонолизу с образованием полимерного диимида кремния [36]

$$nSiCl_4 + 6nNH_3 \longrightarrow [Si(NH)_2]_n + 4nNH_4Cl$$

Подобным же образом фторид бора(III) образует комплексное соединение $BF_3 \cdot NH_3$, а хлорид бора подвергается аммонолизу [37]

$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow H_3N{:}BF_3$$

$$BCl_3 + 3NH_3 \longrightarrow B(NH_2)_3$$

Диборан образует в жидком аммиаке проводящий раствор, который, как предполагали, состоит из $[NH_4]^+[BH_3 - NH_2 - BH_3]^-$, но позднее было показано, что он содержит следующие соединения [38]:

$$\left[\begin{array}{c} H \diagdown \quad \diagup NH_3 \\ B \\ H \diagup \quad \diagdown NH_3 \end{array} \right]^+ \quad \text{и} \quad \left[\begin{array}{c} H \diagdown \quad \diagup H \\ B \\ H \diagup \quad \diagdown H \end{array} \right]^-$$

Взаимодействие галогенидов металлов с аммиаком приводит к образованию *продуктов присоединения* или сопровождается аммонолизом одной или нескольких связей металл — галоген [39]. Дихлориды марганца, железа, кобальта и никеля образуют *аддукты*. Хлорид и бромид ванадия(III) в жидком аммиаке превращаются в смесь продуктов аммонолиза с тем же химическим составом, какой ранее указывали для гексамина

$$VX_3 + 6NH_3 \longrightarrow VX_2(NH_2) \cdot 4NH_3 + NH_4X$$

Таким же образом протекает аммонолиз полимерного бромида молибдена(III) [42].

При обработке хлорида титана(IV) жидким аммиаком, по-видимому, осуществляется несколько равновесных реакций [39]:

$$TiCl_4 + 2NH_3 \rightleftarrows TiCl_3(NH_2) + NH_4Cl$$

$$TiCl_3(NH_2) + 2NH_3 \rightleftarrows TiCl_2(NH_2)_2 + NH_4Cl$$

$$TiCl_2(NH_2)_2 + 2NH_3 \rightleftarrows TiCl(NH_2)_3 + NH_4Cl$$

$$TiCl(NH_2)_3 + 2NH_3 \rightleftarrows Ti(NH_2)_4 + NH_4Cl$$

Кроме того, при этом может происходить полимеризация, приводящая к образованию нерастворимых продуктов с нецелочисленным соотношением галоген — металл, для которых были предложены различные структуры:

$$M\begin{matrix} \nearrow X \searrow \\ \nwarrow X \swarrow \end{matrix}M; \quad M\begin{matrix} \nearrow NH_2 \searrow \\ \nwarrow NH_2 \swarrow \end{matrix}M; \quad M\begin{matrix} / NH \backslash \\ \backslash NH / \end{matrix}M; \quad M\begin{matrix} / NH{-}H \ldots X \backslash \\ \backslash X \ldots H{-}HN / \end{matrix}M$$

При добавлении амида калия к аммонолизированному раствору хлорида титана(IV) образуется Ti(NH)(NK) [39].

Комплексная соль M_2TiX_6 образует более растворимые продукты аммонолиза, чем соответствующие тетрагалогениды [43]. При проведении этой реакции с калиевыми солями происходит осаждение хлорида калия:

$$K_2TiCl_6 \xrightarrow{NH_3} K_2[TiCl_4(NH_2)_2] + 2NH_4Cl$$

$$\downarrow NH_3$$

$$(NH_4)_2[TiCl_4(NH_2)_2] + 2KCl$$

Последующий аммонолиз сопровождается образованием $TiCl_2(NH_2)_2$.

Хлорид циркония(IV) более устойчив к аммонолизу, главным образом благодаря прочности связи цирконий — хлор [39]. Нерастворимый продукт примерного состава $ZrCl_3(NH_2)$, вероятно, полимерен. Галоидные соли тория(IV) в реакцию аммонолиза не вступают.

Фторид ванадия(V) восстанавливается аммиаком с образованием аддукта $VF_4 \cdot NH_3$ [44]. Высшие фториды Nb, Ta, Mo и W устойчивы к аммонолизу, хлориды же нет [45]

$$VCl_4 + 6NH_3 \longrightarrow VCl(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$$

Пентахлориды ниобия и тантала полностью растворимы в жидком аммиаке [46, 47], поэтому их трудно отделить от образующегося

хлорида аммония; на основании тензиметрических измерений можно предположить, что сольволиз протекает по следующей схеме:

$$NbCl_5 + 4NH_3 \longrightarrow NbCl_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

С $NbBr_5$ осаждается имидодиаминобромид ниобия состава $NbBr(NH_2)_2(NH)$.

В хлориде молибдена при —33° аммонолизу подвергаются две связи Mo — Cl, а при комнатной температуре — четыре связи, при этом образуется малорастворимое и, возможно, полимерное соединение состава $MoCl(NH)(NH_2)_2$.

При аммонолизе соединений хрома(III) и кобальта(III) амидами щелочных металлов [48] также были получены полимерные продукты. Первую стадию этих реакций можно представить уравнением

$$2[Co(NH_3)_6]^{3+} \longrightarrow 2NH_2^- + \left[(H_3N)_4Co\begin{matrix} H\ \ H \\ \diagdown\diagup \\ N \\ \diagup\ \ \diagdown \\ \\ \diagdown\ \ \diagup \\ N \\ \diagup\diagdown \\ H\ \ H \end{matrix}Co(NH_3)_4\right]^{4+}$$

Конечному продукту была приписана формула

$$(H_3N)_3Co\begin{matrix} NH_2 \\ -NH_2- \\ NH_2 \end{matrix}\left[Co\begin{matrix} NH_2 \\ -NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right]_n Co(NH_3)_3$$

но, по-видимому, более вероятна трехмерная сетчатая структура. Аналогичное строение было приписано [49] высокомолекулярному амиду титана(III)

$$K_3[Ti(SCN)_6] + 3KNH_2 \xrightarrow{NH_3\ (\text{жидк})} Ti(NH_2)_3 + 6KSCN$$

Жидкий аммиак уникален по своей способности растворять щелочные и щелочноземельные металлы с образованием голубых растворов. Такие растворы метастабильны. При длительном выдерживании и наличии подходящих катализаторов реакция протекает с выделением водорода по схеме, известной для водных систем

$$Na + NH_3 \xrightarrow{\text{Катализатор}} NaNH_2 + {}^1/_2H_2$$

В отсутствие катализаторов эти растворы обладают очень высокой электропроводностью, гораздо более высокой, чем электропроводность растворов любых других электролитов в любых растворителях. Это обусловлено наличием в системе более или менее сольватированного электрона [50—52]

$$M \rightleftharpoons M^+ + e^-.$$

Удельная электропроводность концентрированных растворов на порядок выше электропроводности водных растворов солей [51, 53—57]. С увеличением концентрации электропроводность понижается и проходит через минимум для 0,04 *M* растворов. Измерение чисел переноса растворов натрия показало, что эквивалентная электропроводность аниона (сольватированного электрона) имеет минимальное значение в 0,04 *M* растворе, а эквивалентная электропроводность иона металла непрерывно понижается с увеличением концентрации [58]. Голубая окраска разбавленных растворов металлов в аммиаке обусловлена коротковолновой частью широкой полосы поглощения с максимумом при 15 000 А. Спектры поглощения растворов щелочных и щелочноземельных металлов (по крайней мере кальция) идентичны [59, 60].

Молярная магнитная восприимчивость растворов щелочных металлов в аммиаке приближается к восприимчивости образца, содержащего 1 моль частиц с неспаренным электроном; она понижается при увеличении концентрации [61]. Модель Крауса, основанная на магнитных данных, не адекватна, так как она не объясняет спаривания электронов в растворе. Были предложены следующие равновесные реакции с соответствующими константами равновесия:

$$M = M^+ + e^-; \qquad k_1 = 9{,}9 \cdot 10^{-3}$$

$$M^- = M + e^-; \qquad k_2 = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$$

$$M_2 = 2M; \qquad k_3 = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$$

Множество реакций было проведено в металло-аммиачных растворах, обладающих сильными восстановительными свойствами. Их детальный обзор приведен в работах [9, 11, 12, 14, 15], поэтому здесь будут рассмотрены примеры только таких реакций, которые особенно интересны для химии координационных соединений: кислород, сера, селен и теллур путем простого присоединения электрона к элементу образуют ряд изополианионных соединений [62—67]

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$$

Под действием металло-аммиачных растворов многие соединения восстанавливаются до свободных элементов, интерметаллических соединений или гомомногоатомных анионных комплексов, содержащих восстановленные элементы. Так, при восстановлении иодида свинца получается соединение $Na_4[Pb(Pb)_8]$.

Химические процессы в растворах жидкого аммиака характеризуются образованием соединений, содержащих элементы в необычных степенях окисления [18]. Так, тетрацианоникелат(II) при —33° восстанавливается калием в жидком аммиаке в красный цианоникелат(I) [69], который при 0° медленно восстанавливается в желтый

цианоникелат(0) $K_4[Ni(CN)_4]$ [70]:

$$K_2[Ni(CN)_4] + K \xrightarrow{NH_3\ (жидк)} K_3[Ni(CN)_4]$$

$$K_3[Ni(CN)_4] + K \xrightarrow{NH_3\ (жидк)} K_4[Ni(CN)_4]$$

Однако если цианоникелат(II) восстанавливать избытком калия, то цианоникелат(I) не образуется [70]. Аналогично образуются соединения $K_4[Co(CN)_4]$ [71] и $K_4[Pd(CN)_4]$ [72], которые содержат переходные металлы в нулевой степени окисления. С другой стороны, при восстановлении циано-комплекса хрома(III) образуется соединение с хромом(I), а аналогичные соединения марганца восстанавливаются в смесь комплексных цианидов, содержащих марганец(I) и марганец(0) [73].

При восстановлении бромида бромопентаамминиридия(III) образуется интересное соединение $[Ir(NH_3)_4]$ [74], которое нерастворимо в жидком аммиаке. Имеются также данные, указывающие на образование менее стабильного аммина платины(0) [75], а также этилендиамминового соединения

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \longrightarrow [Pt(NH_3)_4]$$

$$[Pt(en)_2]^{2+} + 2e^- \longrightarrow [Pt(en)_2]$$

Карбонилы металлов восстанавливаются растворами щелочных металлов в жидком аммиаке, образуя карбонилметаллаты. Кроме того, существуют солеподобные соединения, содержащие в комплексном анионе металлы в отрицательной степени окисления:

$$Mn_2(CO)_{10} + 2K \longrightarrow 2K^+ + 2[Mn(CO)_5]^-$$

$$Fe(CO)_5 + 2Na \longrightarrow 2Na^+ + [Fe(CO)_4]^{2-} + CO$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na \longrightarrow 2Na^+ + 2[Co(CO)_4]^-$$

Интересный пример представляет собой восстановление окиси азота с образованием соединения, содержащего, вероятно, нитрозидный ион NO^-

$$Na + NO \longrightarrow Na^+NO^-$$

Растворами металлов в аммиаке восстанавливаются многие органические соединения. Так, ацетиленовые соединения превращаются в ацетилид-ионы

$$RC \equiv CH + e^- \longrightarrow RC \equiv C^- + H$$

которые можно дальше восстановить в производные этилена

$$RC \equiv CH + 2H \longrightarrow RCH = CH_2$$

Галогеналкилы под действием металло-аммиачных растворов теряют ион галогена, иногда образуя при этом соответствующие углеводороды

$$RX + 2e^- \longrightarrow R^- + X^-$$

$$R^- + NH_3 \longrightarrow RH + NH_2^-$$

Спирты и фенолы легко восстанавливаются в алкоксиды и феноксиды. Растворы металлов в аммиаке находят также широкое применение в химии металлорганических соединений для синтеза веществ, содержащих связи металл — металл

$$(C_6H_5)_3GeCl + 2Na \xrightarrow{NH_3\,(жидк)} (C_6H_5)_3GeNa + NaCl$$

$$(C_6H_5)_3GeNa + BrSn(CH_3)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3Ge - Sn(CH_3)_3 + NaBr$$

Однако многие реакции восстановления протекают без участия металла, растворенного в аммиаке [16]. Некоторые соединения восстанавливаются самим растворителем — аммиаком, как, например [77]:

$$3TeCl_2 + 8NH_3 \longrightarrow 3Te + 6NH_4Cl + N_2,$$

другие претерпевают диспропорционирование [78]:

$$3[Co^0(CO)_4]_2 + 12NH_3 \longrightarrow 2[Co^{II}(NH_3)_6][Co^{-1}(CO)_4]_2 + 8CO$$

3. Гидразин

Таблица 18

Некоторые физические свойства гидразина

Температура плавления, °C	+2
Температура кипения, °C	+113,5
Плотность при 35°, *г·см*$^{-3}$	0,9955
Удельная электропроводность при 0°, *ом*$^{-1}$*·см*$^{-1}$	$1\cdot10^{-6}$
Диэлектрическая проницаемость (25°)	51,7
Теплота испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	10,2

Молекулы гидразина в жидком состоянии связаны между собой водородными связями [79], в парах он мономолекулярен [80]. Гидразин образует азеотропную смесь с водой, которая кипит примерно при такой же температуре, как безводный гидразин. Для получения безводного растворителя в качестве дегидратирующего средства можно использовать окись бария. Кроме того, благодаря нерастворимости сульфата аммония в гидразине безводный растворитель можно получить по реакции солей гидразиния с жидким аммиаком [81, 82]

$$(N_2H_5)_2SO_4 + 2NH_3 \rightleftarrows 2N_2H_4 + (NH_4)_2SO_4 \downarrow$$

В воде это равновесие сдвинуто влево, так как сульфат аммония хорошо растворим в ней

$$2N_2H_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows (N_2H_5)_2SO_4 + 2NH_3 \uparrow$$

Гидразин — слабое эндотермичное соединение, которое легко разлагается. Его используют в качестве стабилизирующего агента при хранении некоторых солей, например сульфидов или тиоцианатов.

Многие ионные соединения растворяются в безводном гидразине с образованием проводящих растворов. Вследствие высокой диэлектрической проницаемости этого растворителя в нем практически полностью диссоциированы галогениды щелочных металлов и тетраалкиламмония, а также многие карбоновые кислоты. Различные ковалентные органические соединения, например ряд хорошо растворимых в воде нитросоединений, образуют в безводном гидразине проводящие растворы, для которых предложена следующая схема диссоциации [83]:

$$C_6H_5NO_2 + N_2H_4 \rightleftarrows N_2H_4^+ + C_6H_5NO_2^-$$

С другой стороны, в нем почти нерастворимы многие окислы, фосфаты, сульфаты и карбонаты [7]. Очень мало растворимы также ZnS, Sb_2S_5, $LaCl_3$, $KMnO_4$ и галогениды многих переходных металлов, такие, как AgCl или $PtCl_4$.

Характерной особенностью жидкого гидразина является его восстановительное действие. Так, в нем восстанавливаются до соответствующих металлов галогениды серебра, меди(II), ртути(II), мышьяка(III), висмута(III), платины(II) и палладия(II).

Известны следующие сольваты гидразина [85]: $ZnCl_2(N_2H_4)_2$, $InCl_3(N_2H_4)_3$, $InBr_3(N_2H_4)_3$, $NiSO_4(N_2H_4)_3$ и $Co(SCN)_2(N_2H_4)_3$. Их кристаллические структуры неизвестны, хотя это было бы полезно при установлении координационных свойств гидразина, который может вести себя как бидентатный лиганд.

Большинство известных химических процессов в жидком гидразине относится к протолитическим реакциям и связано с аутоионизацией самого гидразина в чистом жидком состоянии [7, 86]

$$2N_2H_4 \rightleftarrows N_2H_5^+ + N_2H_3^-$$

Соединения гидразина типа перхлората гидразиния [87] ведут себя в нем как кислоты. Было показано, что кроме иона $N_2H_5^+$ в соединениях, подобных дифториду гидразиния $N_2H_6F_2$, существует ион $N_2H_6^{2+}$ [88].

Так как сродство гидразина к протону примерно такое же, как сродство к протону аммиака, кислотно-основные реакции в нем аналогичны реакциям в аммиаке. Например, известно, что многие соединения ведут себя в нем как кислоты средней силы и только несколько веществ (а именно гидразиды щелочных металлов) ведут себя как основания. Соединение состава NaN_2H_3 можно получить добав-

Таблица 19

Электропроводность в гидразине

Электролит	λ_0	Электролит	λ_0
$(C_2H_5)_4NCl$	100,6	Нитрометан	88,0
$(C_2H_5)_4NBr$	105,3	*о*-Нитроанилин	87,0
$(C_2H_5)_4NI$	102,9	*о*-Динитробензол	170,0
$(C_3H_7)_4NClO_4$	93,0	1,3,5-Тринитробензол	277,0
N_2H_5Cl	156,5	Пикриновая кислота	269,0
$LiClO_4$	69,6	Бензойная кислота	86,5
$NaClO_4$	111,4	Трифенилуксусная кислота	75,0
$KClO_4$	91,5	*о*-Фталевая кислота	206,5
KI	132,9	Малеиновая кислота	215,0
KCl	130,3	Фумаровая кислота	215,7
NaI	114,5	Терефталевая кислота	206,5
CdI_2	77,2		

лением по каплям гидразина к суспензии тонко размельченного натрия в сухом эфире. При электролизе жидкого гидразина на аноде выделяется азот, а на катоде — водород [89].

4. Сероводород

Сероводород — слабо ионизирующий растворитель со слабыми донорными свойствами. В жидком состоянии он характеризуется очень непрочными водородными связями и малой диэлектрической проницаемостью [4]; его донорные свойства значительно слабее, чем воды, так что в действительности он обладает акцепторными свойствами.

Аутопротолиз жидкого сероводорода осуществляется по схеме

$$2H_2S \rightleftarrows H_3S^+ + SH^-$$

Из потенциометрических измерений малой точности была грубо оценена константа аутопротолиза [4]

$$K_{H_2S} \sim 10^{-30} - 10^{-40}$$

Таблица 20

Некоторые физические свойства сероводорода

Температура плавления, °C	−85,5
Температура кипения, °C	−60,4
Плотность при −60°, *г·см*$^{-3}$	0,950
Диэлектрическая проницаемость при −60°	10,2
Удельная электропроводность при −78°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$3\cdot10^{-11}$
Теплота испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	4,5

Ионные соединения в сероводороде почти не растворимы, а ковалентные соединения, например галогеноводороды и многие органические соединения, напротив, хорошо растворимы. Примерами растворимых органических соединений служат углеводороды, карбоновые кислоты, хлорангидриды, нитрилы, альдегиды, кетоны, спирты, амины и нитросоединения, но электропроводность их растворов очень мала. Многие акцепторные галогенидные соединения, например галогениды алюминия, титана(IV), олова(IV), фосфора(V), мышьяка(III) и висмута(III), а также хлорид железа(III) в значительной степени растворимы, что обусловлено их взаимодействием с жидким сероводородом. Описаны сольваты $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3 и другие [90, 91].

Свободные хлор и бром окисляют сероводород, а иод растворяется в нем, при этом, вероятно, происходит слабая электролитическая диссоциация

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$$

Гидросульфиды щелочных металлов, аммония и тетраалкилзамещенных ионов аммония [92] в жидком сероводороде ведут себя, подобно основаниям. Ион SH^- по размерам сравним с бромид-ионом; гидросульфиды натрия, калия и рубидия почти нерастворимы, но их суспензия в жидком сероводороде взаимодействует с кислотами, что свидетельствует о некоторой ионизации растворенного сероводорода.

Так как сродство сероводорода к протону невелико, различные акцепторы протона по отношению к нему ведут себя как основания, например триэтиламин или пиридин:

$$(C_2H_5)_3N + H_2S \rightleftarrows (C_2H_5)_3NH^+ + HS^-$$

Хлористый водород и серная кислота в жидком сероводороде ведут себя как кислоты, но электропроводность этих растворов очень невелика.

Известны некоторые реакции нейтрализации, например

$$HCl + NaSH \rightleftarrows NaCl + H_2S$$

Некоторые из этих реакций были исследованы при помощи кондуктометрических измерений. Известны также реакции с аминами. Цветные индикаторы в сероводороде обратимо меняют окраску, и, следовательно, их можно использовать для исследования реакций нейтрализации в этом растворителе.

Сольволитические реакции могут приводить к образованию нерастворимых сульфидов [91]:

$$2AgCl + H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2HCl$$

$$2CuCl + H_2S \rightarrow Cu_2S\downarrow + 2HCl$$

В последней реакции в действительности образуется $Cu_{9,5}S_4$ [93].

Реакция $SnCl_4 + 2H_2S \rightarrow SnS_2 \downarrow + 4HCl$

протекает при комнатной температуре. Из хлоридов фосфора и сурьмы образуются соответствующие тиохлориды

$$PCl_5 + H_2S \rightarrow PSCl_3 + 2HCl$$

$$SbCl_5 + H_2S \rightarrow SbSCl_3 + 2HCl$$

С другой стороны, галогениды бора, алюминия и титана в чистом растворителе не подвергаются сольволизу.

Жидкий сероводород превращает ацетат меди(I) в сульфид, а с хлоридом меди(II) не взаимодействует. Так же ведут себя ацетаты Mn(II), Co(II) и Cd(II), которые в противоположность хлоридам образуют сульфиды [92]. Ацетат ртути(II) с жидким сероводородом также легко образует сульфид, но с хлоридом ртути(II) сульфид образуется медленно.

Свежеприготовленная суспензия сульфида мышьяка(III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь и в кислотах и в основаниях:

$$As_2S_3 + 3H^+ \rightleftarrows 2As^{3+} + 3SH^-$$

$$As_2S_3 + 6R_3N + 3H_2S \rightleftarrows 2[R_3NH]_3[AsS_3]$$

Последнее соединение разлагается при пропускании через его раствор хлористого водорода

$$2[R_3NH]_3[AsS_3] + 6HCl \rightleftarrows AsS_3 + 3H_2S + 6R_3NHCl$$

Электроположительные металлы, например натрий, легко взаимодействуют с сероводородом с выделением водорода

$$Na + H_2S \rightarrow Na^+SH^- + {}^1/_2H_2 \uparrow$$

В сероводороде с выделением водорода растворяются даже благородные металлы, например медь, серебро и ртуть, это говорит о том, что состояние сольватированного иона металла в жидком сероводороде, обусловленное слабыми донорными свойствами сероводорода, отличается от его состояния в воде.

Благодаря восстановительным свойствам сероводорода в нем происходят некоторые реакции восстановления, например

$$2SeCl_4 + 3H_2S \rightarrow Se_2Cl_2 + 6HCl + 3S \quad (\text{при } -78°)$$

и

$$2SeCl_4 + 4H_2S \rightarrow 2Se + 8HCl + 4S \quad (\text{при } 15°)$$

$$FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

5. Формамид и ацетамид

Формамид и ацетамид — широко используемые растворители, которые в жидком состоянии в значительной степени ассоциированы вследствие наличия водородных связей. Их свойства в качестве

растворителей детально описаны в недавно вышедших обзорных статьях [94, 95].

Таблица 21

Некоторые физические свойства формамида и ацетамида

Свойство	Формамид	Ацетамид
Температура плавления, °C	2,45	82,0
Температура кипения, °C	193,0	222,0
Диэлектрическая проницаемость	113,5 (20°)	51,0 (83°)
Удельная электропроводность, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$6 \cdot 10^{-7}$ (20°)	$5 \cdot 10^{-5}$ (100°)
Вязкость, *спуаз*	0,768 (105°)	1,32 (105°)

Формамид и ацетамид обладают сильными донорными свойствами и благодаря этому хорошо растворяют многие ионные соединения [7, 94, 96], например галогениды щелочных металлов [97], различные соли меди, цинка, кадмия, алюминия, олова, свинца, никеля, ртути и другие акцепторные соединения, такие, как $FeCl_3$ или $SbCl_5$. Высокие диэлектрические проницаемости этих растворителей обусловливают значительную диссоциацию соединений ионного характера в их растворах.

Они растворяют также большинство органических соединений [99], поэтому удивительно трудно объяснить, почему эти растворители не используют более широко. Считают, что широкое использование этих растворителей до некоторой степени затруднено такими их свойствами, как большая вязкость, высокая температура плавления ацетамида, а также трудность лабораторной очистки формамида.

Давно известны некоторые донорно-акцепторные соединения (сольваты), например $(SbCl_5)_2(CH_3CONH_2)_3$ [100], моносольват хлорида свинца [101], дисольват хлорида кадмия [102] или сольваты галогеноводородов [7, 103, 104]. Можно приготовить и многие другие сольваты.

В чистом жидком состоянии благодаря аутопротолизу эти растворители ионизированы [105]

$$2HCONH_2 \rightleftarrows HCONH_3^+ + HCONH^-$$

$$2CH_3CONH_2 \rightleftarrows CH_3CONH_3^+ + CH_3CONH^-$$

Следует отметить, что сольватированный протон в формамиде обладает меньшей подвижностью, чем ион калия; это свидетельствует об отсутствии особого механизма переноса протона.

Щелочные соли амидов кислот ведут себя подобно основаниям, они образуются при взаимодействии амида щелочного металла

с амидом кислоты [106]

$$NaNH_2 + RCONH_2 \rightleftarrows RCONHNa + NH_3$$

Органические азотистые основания типа пиридина, α-пиколина [9] или триэтиламина в ацетамиде также проявляют основные свойства.

Аммиак в этих растворителях почти нерастворим и ведет себя как слабое основание:

$$NH_3 + RCONH_2 \rightleftarrows NH_4^+ + RCONH^-$$

Формамид и ацетамид оказывают нивелирующее действие на кислоты. Были выделены сольваты этих растворителей с $HClO_4$, HNO_3 и HCl. Значения pK различных органических кислот в формамиде приведены в табл. 22.

Таблица 22

Значение p*K* органических кислотных соединений в формамиде

Пикриновая кислота	1,20
Трихлоруксусная кислота	1,46
Дихлоруксусная кислота	2,85
β-Дибромпропионовая кислота	4,08
Ион анилиния	4,10
2,6-Динитрофенол	4,17
о-Нитробензойная кислота	4,28
Салициловая кислота	4,46
Ион пиридиния	4,48
2,4-Динитрофенол	4,50
Монохлоруксусная кислота	4,60
м-Нитробензойная кислота	5,30
Бензойная кислота	6,21
Пропионовая кислота	7,02
Триметилуксусная кислота	7,39
п-Нитрофенол	8,51
Ион триэтиламмония	9,99
Ион пиперидиния	11,08

Несмотря на то что реакции нейтрализации и были выполнены, но все же, по-видимому, имеется очень мало данных относительно осуществления сложных реакций.

К сожалению, не измерены донорные числа формамида и ацетамида — этих сильных донорных растворителей, которые создают благоприятные условия для образования прочных комплексов.

6. Муравьиная и уксусная кислоты

Таблица 23

Некоторые физические свойства муравьиной и уксусной кислот

Свойство	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
Температура замерзания, °C	8,4	16,63
Температура кипения, °C	100,8	118,1
Плотность при 20°, $г \cdot см^{-3}$	1,219	1,049
Молярный объем при 20°, $см^3$	37,82	57,21
Удельная электропроводность при 25°, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-9}$
Диэлектрическая проницаемость при 20°	57,0	6,1
Дипольный момент при 20°, *дебай*	1,19	1,04
Константа аутопротолиза при 20°	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-13}$

Поскольку донорные свойства муравьиной кислоты сильнее, а ее диэлектрическая проницаемость выше, чем уксусной кислоты, в качестве растворителя она лучше, чем уксусная кислота. Муравьиная кислота характеризуется несколько меньшим сродством к протону, чем уксусная. Их молекулы в твердом состоянии (а также до некоторой степени и в жидком) связаны между собой водородными связями [107].

```
H     O              H     O
 \   / \              \   / \
  C     H....          C     H....
  |         O          |
  O         |          O
            C       H...
           / \     /
          H   O---
```

Очистка муравьиной кислоты более трудоемка, чем уксусной. Воду из уксусной кислоты легко можно удалить, добавив к ней некоторое количество уксусного ангидрида. Химические процессы в растворах уксусной и муравьиной кислот очень подробно рассмотрены в нескольких недавних работах [109—111].

Оба соединения ассоциированы и в чистом жидком состоянии характеризуются аутопротолизом

$$2HCOOH \rightleftarrows [HCOOH_2]^+ + [HCOO]^-$$

$$2CH_3COOH \rightleftarrows [CH_3COOH_2]^+ + [CH_3COO]^-$$

Константа аутопротолиза муравьиной кислоты [112, 113] составляет величину порядка 10^{-6}, а константа аутопротолиза уксусной кислоты такова же, как жидкой воды. Образующиеся при

аутопротолизе протонированные формы муравьиной и уксусной кислот называются ионами *формацидия* и *ацетацидия* соответственно.

Формиаты щелочных металлов хорошо растворяются в муравьиной кислоте, а ацетаты — в уксусной; электропроводность образующихся при этом растворов возрастает. Формиаты щелочных металлов в муравьиной кислоте, по-видимому, в значительной степени диссоциированы ($\lambda_0 \sim 80$ при 20°).

Так как сродство к протону муравьиной и уксусной кислот значительно ниже, чем воды, многие органические соединения, которые в воде проявляют очень слабые основные свойства, в муравьиной и уксусной кислотах ведут себя как основания, так как они легче отрывают протон от этих кислот, чем от воды. Вода в этих кислотных растворителях ведет себя подобно основанию

$$H_2O + HCOOH \rightleftarrows H_3O^+ + HCOO^-$$

Приведенные ниже в качестве примера значения pK_B некоторых органических оснований демонстрируют нивелирующее действие муравьиной кислоты на основания: пиридин — 2,38; бензидин — 2,30; анилин — 2,42; глицин — 2,38; кофеин — 2,30. Мочевина, трифенилкарбинол, спирты [114], диэтиловый эфир, ацетанилид и пропионитрил в этих средах также ведут себя как основания

$$ROH + HCOOH \rightleftarrows R^+ + H_2O + HCOO^-$$

Так как сродство к протону муравьиной и уксусной кислот невелико, очень немногие вещества в этих растворителях ведут себя как доноры протона (кислоты) [115]. Хлористый водород и в муравьиной и в уксусной кислотах проявляет свойства электролита средней силы [116]. Самая сильная из известных кислот — хлорная кислота, серная и бензолсульфокислота значительно слабее.

$$HClO_4 + HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + ClO_4^-$$

$$H_2SO_4 + HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + HSO_4^-$$

$$C_6H_5SO_3H + HCOOH \rightleftarrows HCOOH_2^+ + C_6H_5SO_3^-$$

Потенциометрическим и кондуктометрическим методами были исследованы несколько типов реакций нейтрализации. Толуолсульфокислотой были протитрованы диэтиламин, морфин, мочевина и трифенилкарбинол.

Уксусная кислота оказалась подходящим растворителем для аналитического определения ряда оснований, которые в воде настолько слабы, что их нельзя определить ацидиметрически. Сила хлорной кислоты в уксусной кислоте меньше, чем в воде, тем не менее таким способом можно легко провести точное титрование ряда органических оснований [117—119]. Растворы абсолютной хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте легко приготовить смешиванием водного раствора хлорной кислоты с рассчитанным количе-

ством уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте. Нормальность этих растворов можно определить титрованием карбонатом или фталатом натрия, которые при этом образуют ацетат натрия

$$Na_2CO_3 + CH_3COOH \rightleftarrows 2CH_3COO^-Na^+ + H_2O + CO_2$$

Конец титрования можно определить потенциометрически или, еще лучше, при помощи цветного индикатора, например кристаллвиолета, который отчетливо меняет окраску от голубой до зеленой. Присутствие воды уменьшает отчетливость точки перехода, поэтому следы воды недопустимы.

К соединениям, которые можно протитровать с точностью ±0,2%, относятся анилин, пиридин, метиламин и большинство других органических азотистых оснований [120]. Третичные алифатические амины можно количественно определить в присутствии первичных и вторичных аминов [121], так как последние при добавлении уксусного ангидрида превращаются в нейтральные амиды [122]. Этот метод представляет практический интерес, так как таким способом в ледяной уксусной кислоте можно легко определить аминокислоты [123—125]. Аминосульфамиды можно определить в уксусной кислоте потенциометрическими методами [126, 127]. Щелочные соли слабых кислот, например пикриновой, лимонной, угольной или щавелевой, в уксусной кислоте образуют соответствующие ацетаты и, таким образом, могут быть легко протитрованы в этой среде хлорной кислотой [121]. Кроме того, аналогичным способом можно определить производные пиррола и хлорофилла [128], а также полипептиды [129]. Для аналитических целей были предложены реакции ряда катионов металлов [130].

Помимо кислотно-основного титрования практический интерес представляют также различные реакции присоединения, замещения и восстановления. При помощи таких реакций можно определить иодные числа жиров и основных масел [131]; бром можно использовать для титрования органических соединений, которые образуют бромпроизводные [131]. При титровании фенола бромом рекомендуется добавлять ацетат натрия. Окись хрома(VI), перманганат натрия, бром, хлористый титан(III) и соли хрома(II) в уксусной кислоте проявляют окислительно-восстановительные свойства [132,133]. Титрование обычно выполняют в растворе хлорной кислоты и в инертной атмосфере; следы воды при этом недопустимы.

Муравьиная и уксусная кислоты обладают очень слабыми донорными свойствами, вероятно, обусловленными донорными свойствами их C=O групп. Изучение сольватов с акцепторными галогенидами типа $SbCl_3 \cdot CH_3COOH$ [134] и $SnBr_4 \cdot CH_3COOH$ [135] подтвердило это предположение. ИК-спектры донорно-акцепторных систем $CH_3COOH - SbCl_5$, $CH_3COOH - SnCl_4$, $CH_3COOH - SbCl_3$ и $HCOOH - SbCl_5$ показывают, что донорным атомом служит карбонильный кислород и что такой сильный акцептор, как хлорид сурь-

мы(V), образует аддукты с мономерными формами кислот, в которых водородные связи разорваны [136].

При взаимодействии со слабыми акцепторами, такими, как $SnCl_4$ и $SbCl_3$, водородные связи сохраняются [137]. Фторид бора(III) с уксусной кислотой образует продукт присоединения состава 1 : 1, который в расплавленном состоянии ионизирован. Нашли, что этому соединению правильнее приписать формулу $H^+[F_3BOCOCH_3]^-$ [138].

Трифенилхлорметан, который в чистом растворителе ионизирован, образует хлоро-комплексы с $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ и другими акцепторными галогенидами [139].

$$(C_6H_5)_3CCl + MCl_n \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+MCl_{n+1}$$

Растворы в уксусной кислоте содержат почти недиссоциированные ионные пары, так как диэлектрическая проницаемость уксусной кислоты очень низка. В некоторых реакциях образуются продукты сольволиза, например $FeCl(RCOO)_2$. Найдено, что хлорид железа и алюминия, а также хлориды титана(IV), ниобия(V) и тантала(V) частично гидролизуются, в то время как галогениды мышьяка(III), циркония(IV), тория(IV) и урана(IV) полностью сольватированы. Высокая реакционная способность растворов уксусной кислоты обусловлена ацетат-ионом, и этилацетат образует гораздо больше аддуктов с акцепторными молекулами, чем уксусная кислота.

7. Спирты

Известно, что спирты, которые можно рассматривать как производные воды, находят широкое применение в качестве очень ценных растворителей. В настоящей работе будут затронуты только некоторые определенные аспекты их химического поведения.

Таблица 24

Физические свойства некоторых алифатических спиртов

Свойство	CH_3OH	C_2H_5OH	*н*-C_3H_7OH	*н*-C_4H_9OH
Температура плавления, °С	—97,68	—114,5	—126,2	—89,3
Температура кипения, °С . .	+64,75	+78,33	+97,4	117,5
Молярный объем при 20° . .	40,72	58,66	74,76	91,08
Дипольный момент, *дебай* . .	1,66	1,70	1,65	1,66
Диэлектрическая проницаемость при 20°	31,2	25,0	20,7	17,7
Удельная электропроводность при 20°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$2\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-9}$	$9\cdot10^{-9}$	$9\cdot10^{-9}$

Низшие алифатические спирты представляют собой жидкости. Их диэлектрические проницаемости уменьшаются при увеличении длины цепи радикала R. В спиртах количество водородных мостиков меньше, чем в воде, с которой они смешиваются.

В чистых спиртах существует равновесие аутопротолиза

$$2ROH \rightleftarrows ROH_2^+ + RO^-$$

с сольватированными катионом и анионом; ионное произведение этилового спирта, установленное методом э.д.с. [140], равно 10^{-20}.

Спирты по-разному растворяют ионные соединения, например галогениды щелочных металлов и псевдогалогениды, нитраты и некоторые 1 : 2-электролиты. К последней группе относятся галогениды щелочноземельных металлов, цинка и кадмия. Так как донорные свойства спиртов похожи на донорные свойства воды, они легко растворяют многие акцепторные галогениды, например $SbCl_5$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, и $AlBr_3$, при этом из растворов можно выделить сольваты. Сольваты в растворах заметно диссоциированы. Известны также сольваты многих других солей, например $MgBr_2$, MgI_2 или $CaCl_2$, которые, по-видимому, содержат сольватированные катионы. Соединения $BF_3 \cdot CH_3OH$ и $BF_3(CH_3OH)_2$ были получены в виде бесцветных кристаллов. Их формулы в расплавленном состоянии

$$H^+[F_3BOCH_3]^- \quad \text{и} \quad [CH_3OH_2]^+[F_3BOCH_3]^-$$

соответственно [141].

Растворы спиртов обладают высокой электропроводностью, которая значительно возрастает в присутствии воды

$$CH_3OH_2^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + H_3O^+$$

Ионы галогенидов щелочных металлов характеризуются нормальными подвижностями, а сольватированный протон ROH_2^+ и алкоксидный ион RO^- имеют аномально высокие подвижности.

При добавлении щелочных металлов к спирту образуются алкоголяты щелочных металлов, обладающие основными свойствами

$$ROH + Na \rightleftarrows RO^-Na^+ + {}^1/_2H_2\uparrow$$

Аммиак и амины также действуют в спиртах как основания.

Таблица 25

Подвижности ионов в метаноле и этаноле

	CH_3OH при 25°	C_2H_5OH при 25°
ROH_2^+	141,8	57,4
RO^-	53,0	25,4
$[(C_2H_5)_4N]^+$ . . .	61,5	27,9
Cl^-	51,2	24,3
ClO_4^-	70,1	33,6
Пикрат-ион . . .	46,5	26,3

Таблица 26

Константы основности в этаноле [142] и в воде при 25°

Основание	$\log K_B$	
	в этаноле	в воде
NH_3	8,84	4,77
$C_6H_5NH_2$	13,8	9,3
о-Толуидин	13,8	9,5
м-Толуидин	13,5	9,8
п-Толуидин	13,2	8,7
Метиланилин	14,5	9,7

Большинство соединений, проявляющих кислотные свойства в воде, в спиртовых растворах также ведут себя как кислоты, поэтому спиртах выполнимы различные реакции нейтрализации, которые можно изучать препаративно, кондуктометрическим или потенциометрическим титрованием или с помощью обычных цветных индикаторов.

Спирты служат благоприятной средой для приготовления ряда комплексных соединений. Так, например, спиртовые растворы хлористого водорода можно использовать для получения различных хлоро-комплексов. В общем случае химические процессы в спиртах протекают так же, как в воде, но сольволиз в спиртах осуществляется не в такой степени, как в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gurney R. W.*, Ionic Processes in Solution, McCraw-Hill, London, 1953.
2. *Franklin E. C.*, The Nitrogen System of Compounds, Reinhold Publ. Corp., New York, 1935.
3. *Yost D. M.*, *Russel H.*, Jr., Systematic Inorganic Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs., N.J., 1946.

4. *Jander G.*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949.
5. *Bergström F. W.*, *Fernelius W. C.*, Chem. Revs., **12**, 43 (1933); **20**, 413 (1937).
6. *Fernelius W. C.*, *Bowman G. B.*, Chem. Revs., **26**, 3 (1940).
7. *Audrieth L. F.*, *Kleinberg J.*, Non-Aqueous Solvents. Wiley, New York, 1953.
8. *Kraus C. A.*, J. Chem. Educ., **30**, 83 (1953).
9. *Birch A. J.*, Quart. Revs., **4**, 69 (1950).
10. *Watt G. W.*, Chem. Revs., **46**, 289, 317 (1950).
11. *Jolly W. L.*, J. Chem. Educ., **33**, 512 (1956).
12. *Birch A. J.*, *Smith H.*, Quart. Revs., **12**, 17 (1958).
13. *Sisler H. H.*, Chemistry in Non-Aqueous Solvents, Reinhold Publ. Corp., New York, 1961.
14. *Fowles G. W. A.*, *Nicholls D.*, Quart. Revs., **16**, 19 (1962).
15. *Jolly W. L.*, *Hallada C. J.*, Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, London and New York, 1965.
16. *Jander J.*, Vol. I, Part I of Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. C. C. Addison, G. Jander and H. Spandau, Vieweg and Interscience, Braunschweig, New York and London, 1966.
17. *Smith H.*, Vol. I, Part 2 of «Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents», Ed. G. Jander, H. Spandau and C. C. Addison, Vieweg and Interscience, Braunschweig, New York and London, 1963.
18. *Olavsson J.*, *Templeton D. H.*, Acta Cryst., **12**, 840 (1959).
19. *Gunn S. R.*, *Green L. R.*, J. Phys. Chem., **64**, 1066 (1960).
20. *Audrieth L. F.*, Angew. Chem., **45**, 385 (1934).
21. *Franklin E. C.*, J. Phys. Chem., **15**, 509 (1901).
22. *Bergström F. W.*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2792 (1923); **46**, 1545 (1924); **48**, 2848 (1926); **50**, 652 (1928).
23. *Fitzgerald F. F.*, J. Am. Chem. Soc., **29**, 656 (1907).
24. *Franklin E. C.*, J. Am. Chem. Soc., **29**, 274 (1907).
25. *Pleskov V. A.*, *Monoszon A. M.*, Acta Phys. Chim. USSR, **1**, 713; **2**, 615 (1935).
26. *Mandel M.*, Nature, **176**, 792 (1955).
27. *Ogg R. A.*, Jr., Disc. Faraday Soc., № 17, 215 (1954).
28. *Wiesendanger H. U. D.*, *Jones W. H.*, *Garnet C. S.*, J. Chem. Phys., **27**, 668 (1937).
29. *Mulder H. D.*, *Schmidt F. C.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5575 (1951).
30. *Coulter L. V.*, *Sinclair J. R.*, *Cole A. G.*, *Roper G. C.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2986 (1959).
31. *Klement R.*, *Koch O.*, Chem. Ber., **87**, 333 (1954).
32. *Becke-Goehring M.*, *Fluck E.*, Angew. Chem., **74**, 382 (1962).
33. *Utvary K.*, *Gutmann V.*, *Kemenater Ch.*, Mh. Chem., **96**, 1751 (1965).
34. *Piper T. S.*, *Rochow E. G.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4318 (1954).
35. *Muetterties E. L.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1082 (1960).
36. *Schenk P. W.*, *Tripathi J. B. P.*, Angew. Chem., **74**, 116 (1962).
37. *Joannis A.*, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **135**, 1106 (1902).
38. *Parry R. W.*, *Schultz D. R.*, *Girardot P. R.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1 (1958).
39. *Fowles G. W. A.*, Progr. Inorg. Chem., **6**, 1 (1964).
40. *Fowles G. W. A.*, *Lanigan P. G.*, *Nicholls D.*, Chem. Ind. (London), **1961**, 1167.
41. *Nicholls D.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1001 (1962).
42. *Edwards D. A.*, *Fowles G. W. A.*, J. Less Common Metals, **4**, 512 (1962).
43. *Fowles G. W. A.*, *Nicholls D.*, J. Chem. Soc., **1961**, 65.
44. *Cavell R. G.*, *Clark H. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 257 (1961).
45. *Fowles G. W. A.*, *Nicholls D.*, J. Chem. Soc., **1958**, 1687.
46. *Fowles G. W. A.*, *Pollard F. H.*, J. Chem. Soc., **1952**, 4938.
47. *Mouren H.*, *Hamblett C.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 33 (1937).

48. *Schmitz-DuMont O., Pilzecker J., Piepenbrink H. F.*, Z. anorg. allg. Chem., **248**, 175 (1941).
49. *Schmitz-DuMont O., Simons P., Broja G.*, Z. anorg. allg. Chem., **258**, 307 (1949).
50. *Kraus C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **30**, 653, 1197, 1323 (1908).
51. *Kraus C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 479 (1921).
52. *Kraus C. A.*, Chem. Revs., 8, 251 (1931).
53. *Cady H. P.*, J. Phys. Chem., **1**, 707 (1897).
54. *Kraus C. A.*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1941 (1922).
55. *Gibson G. E., Phipps G. E., Phipps T. E.*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 312 (1926).
56. *Johnson W. C., Meyer A. W.*, Chem. Revs., 8, 273 (1931).
57. *Kraus C. A., Lucasse W. W.*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2529 (1921).
58. *Dye J. L., Sankuer R. F., Smith G. E.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4797 (1960).
59. *Gold M., Jolly W. L.*, Inorg. Chem., **1**, 818 (1962).
60. *Hallada C. J., Jolly W. L.*, Inorg. Chem., **2**, 1076 (1963).
61. *Freed S., Sugarmann N.*, J. Chem. Phys., **11**, 354 (1943).
62. *Zintl E., Goubeau J., Dullenkopf W.*, Z. phys. Chem., **A154**, 1 (1931).
63. *Zintl E., Harder G. A.*, Z. physik. Chem., **A154**, 47 (1931).
64. *Schechter W. H., Sisler H. H., Kleinberg J.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 267 (1948).
65. *Schechter W. H., Thompson J. K., Kleinberg J.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1816 (1949).
66. *Thompson J. K., Kleinberg J.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1243 (1951).
67. *Stephanou S. E., Schechter W. H., Argersinger W. J.*, Jr., *Kleinberg J.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1819 (1949).
68. *Colton E.*, J. Chem. Educ., **31**, 527 (1954).
69. *Eastes J. W., Burgess W. M.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1187 (1942).
70. *Watt G. W., Hall J. L.*, Choppin G. R., Gentile P. S., J. Am. Chem. Soc., **76**, 373 (1954).
71. *Hieber W., Bartenstein C.*, Naturwiss., **13**, 300 (1952).
72. *Burbage J. J., Fernelius W. C.*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1484 (1943).
73. *Davidson W. A., Kleinberg J.*, J. Phys. Chem., **57**, 571 (1953).
74. *Watt G. W., Mayfield P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6178 (1953).
75. *Watt G. W., Walling M. T., Mayfield P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6175 (1953).
76. *Frazer J. H., Long N.*, J. Chem. Phys., **6**, 462 (1938).
77. *Aynsley E. E.*, J. Chem. Soc., **1953**, 3016.
78. *Behrens H., Weber R.*, Z. anorg. allg. Chem., **281**, 190 (1955).
79. *Walden P., Hilgert H.*, Z. Phys. Chem., **A165**, 241 (1933).
80. *Giguére P. A., Rundle R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1135 (1941).
81. *Browne A. W., Welsh T. W. B.*, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1728 (1911).
82. *Audrieth L. F., Mohr P. H.*, Ind. Eng. Chem., **43**, 1774 (1951).
83. *Walden P., Hilgert H.*, Z. Phys. Chem., **A168**, 419 (1934).
84. *Audrieth L. F., Mohr P. H.*, Chem. Eng. News, **26**, 3746 (1948).
85. *Sutton G. J.*, Australian Chem. Inst. J. and Proc., **16**, 115 (1949); Chem. Abstr., **43**, 6932 (1949).
86. *Audrieth L. F.*, Z. Physik. Chem., **A165**, 323 (1933).
87. *Barlot J., Marsaule S.*, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **228**, 1497 (1949).
88. *Kronberg M. L., Harker D.*, J. Chem. Phys., **10**, 309 (1942).
89. *Welsh T. W. B.*, J. Am. Chem. Soc., **37**, 497 (1915).
90. *Biltz W., Keunecke E.*, Z. anorg. allg. Chem., **147**, 171 (1925).
91. *Ralston A. W., Wilkinson J. A.*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 258 (1928).
92. *Jander G., Schmidt H.*, Wiener Chem. Ztg., **46**, 49 (1943).
93. *Mole R., Hocart R.*, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **230**, 2102 (1950).
94. *Dawson L. R.*, Part 5, Vol. IV, Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau and C. C. Addison, Vieweg and Interscience, Braunschweig, London and New York, 1963.

95. *Winkler G.*, Part 3, Vol. IV, Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau and C. C. Addison, Vieweg and Interscience, Braunschweig, London and New York, 1963.
96. *Walden P.*, Z. Physik. Chem., **46**, 103 (1903).
97. *Dawson L. R.*, *Griffith E. J.*, J. Phys. Chem., **56**, 281 (1952).
98. *Leader G. R.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 856 (1951).
99. *Stafford O. F.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3987 (1933).
100. *Rosenheim A.*, *Stellmann W.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 3377 (1901).
101. *Röhler G.*, Z. Elektrochem., **16**, 419 (1910).
102. *Pavlopoulos T.*, *Strehlow H.*, Z. phys. Chem. (n.F.), **2**, 89 (1954).
103. *Verhoek F. H.*, J. Am. Chem. Soc., 58, 2577 (1936).
104. *Jander G.*, *Winkler G.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 24 (1959).
105. *Jander G.*, *Winkler G.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 32 (1959).
106. *Grüttner B.*, Z. anorg. allg. Chem., **270**, 221 (1952).
107. *Millikan R. C.*, *Pitzer K. S.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3515 (1958).
108. *Lange J.*, Z. phys. Chem., **A187**, 27 (1940).
109. *Jander G.*, *Maass G.*, Fortschr. Chem. Forschg., **2**, 619 (1953).
110. *Heymann K.*, *Klaus H.*, Part 1, Vol. IV, Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau and C. C. Addison, Vieweg and Interscience, Braunschweig, London and New York, 1963.
111. *Knauer H.*, Part 4, Vol. IV, Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau and C. C. Addison, Vieweg and Interscience, Braunschweig, London and New York, 1963.
112. *Hammett L. P.*, *Dietz N.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4795 (1930).
113. *Hammett L. P.*, *Deyrup J. R.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4239 (1932).
114. *Arthur W. R. B.*, *Evans A. G.*, *Whittle E.*, J. Chem. Soc., **1959**, 1940.
115. *Jander G.*, *Klaus H.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 334 (1953).
116. *Schlesinger H. I.*, *Martin A. W.*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 1589 (1914).
117. *Hall N. F.*, Chem. Revs., 8, 191 (1931).
118. *Hammett L. P.*, Chem. Rev., **13**, 61 (1933).
119. *Auerbach G.*, Drug Standards, **19**, 127 (1951).
120. *Blumrich K.*, *Bandel G.*, Angew. Chem., **54**, 373 (1941).
121. *Wagner C. D.*, *Brown R. H.*, *Peters F. D.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2609 (1947).
122. *Haslam J.*, *Hearn P. F.*, Analyst, **69**, 141 (1944).
123. *Harris J. L.*, Biochem. J., **29**, 2820 (1935).
124. *Nadeau G. F.*, *Branchen L. E.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1363 (1935).
125. *Toennis G.*, *Callan T. P.*, J. Biol. Chem., **125**, 259 (1938).
126. *Markunas P. C.*, *Riddick J. A.*, Analyt. Chem., **23**, 337 (1951); **24**, 1837 (1952).
127. *Tomiček O.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **13**, 116 (1948).
128. *Conant J. B.*, *Chow B. F.*, *Dietz E. M.*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2185 (1934).
129. *Harris L. J.*, J. Biol. Chem., **84**, 296 (1929).
130. *Hardt H. D.*, *Eckle M.*, Z. analyt. Chem., **197**, 160 (1963).
131. *Tomiček O.*, *Dolezal J.*, Acta Pharm. Int., **1**, 31 (1950).
132. *Tomiček O.*, *Heyrovsky J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 997 (1950).
133. *Tomiček O.*, *Valcha J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 113 (1951).
134. *Усанович М.*, *Климов В.*, *Сумарокова Т.*, ЖОХ, **21**, 987 (1951); реф. в 110.
135. *Усанович М.*, *Климов В.*, *Сумарокова Т.*, ДАН СССР, **113**, 364 (1957).
136. *Zackrisson M.*, *Lindqvist I.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 69 (1961).
137. *Kinell P. O.*, *Lindqvist I.*, *Zackrisson M.*, Acta Chem. Scand., **13**, 1159 (1959).
138. *Greenwood N. N.*, *Martin R. L.*, *Emeléus H. J.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1328.
139. *Cotter J. L.*, *Evans A. G.*, J. Chem. Soc., **1959**, 2988.
140. *Danner P. S.*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2832 (1922).
141. *Greenwood N. N.*, *Martin R. L.*, J. Chem. Soc., **1953**, 757.
142. *Goldschmidt H.*, Z. phys. Chem., **99**, 144 (1921).

Глава IV

Протонсодержащие акцепторные растворители

1. Введение

Термин *акцепторный растворитель* настолько же неудачен, как и термин *кислота*. Лучше было бы использовать такие термины, как *акцепторная функция* и *кислотная функция*, так как иногда можно заставить молекулы проявлять противоположные свойства.

Акцепторные растворители имеют тенденцию взаимодействовать с электронной парой доноров, при этом их донорные свойства либо очень малы, либо вовсе отсутствуют и, хотя молекулы полярны, они обычно не координируются катионами. С другой стороны, они способны притягивать электронную пару анионов, например галогенид-ионов, и, следовательно, сольватировать такие анионы

Акцепторный растворитель		Донорный анион		Сольватированный анион
SO_2	+	SO_3^{2-}	$\rightleftarrows$	$S_2O_5^{2-}$
BrF_3	+	F^-	$\rightleftarrows$	BrF_4^-
ICl	+	Cl^-	$\rightleftarrows$	ICl_2^-

Так, сульфиды щелочных металлов растворимы в жидкой двуокиси серы, фториды — во фтористом броме(III), а хлориды — в расплавленном монохлориде иода. Однако энергия, выделяющаяся при растворении в акцепторных растворителях многих других ионных соединений, часто бывает слишком мала, чтобы обеспечить их достаточную растворимость.

Галогениды трифенилкарбония, не ионизирующиеся в донорных растворителях, в акцепторных растворителях легко растворяются с образованием сольватированных галогенид-ионов

$$(C_6H_5)_3CCl + HCl \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + [HCl_2]^-$$

$$(C_6H_5)_3CCl + SO_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + [SO_2Cl]^-$$

Кроме того, акцепторные растворители реагируют с аминами, фосфинами и другими донорными молекулами, например

$$(C_2H_5)_3N + SO_2 \rightleftarrows (C_2H_5)_3N{:}SO_2$$

Акцепторные растворители служат подходящей средой для получения различных комплексных соединений металлов, особенно анион-

ных комплексов типа комплексных галогенидов, так как при этом молекулы акцепторного растворителя не конкурируют с донорными лигандами (которые в донорных растворителях могли быть названы *конкурирующими лигандами*).

2. Фтористый водород

Таблица 27

Физические свойства фтористого водорода

Температура плавления, °C	—89,37
Температура кипения, °C	19,51
Плотность при 0°, *г·см*$^{-3}$	1,002
Вязкость при 0°, *спуаз*	0,256
Поверхностное натяжение, *дин·см*$^{-1}$	10,1
Диэлектрическая проницаемость при 0°	84,0
Удельная электропроводность при 0°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	24,7
Теплота испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	7,23

Фтористый водород — очень сильный растворитель, но его применение несколько ограничено вследствие его высокой реакционной способности по отношению к стеклу и кремнезему, а также из-за физиологических свойств. Однако в настоящее время разработана специальная экспериментальная техника, которая позволяет более широко использовать этот интересный растворитель. При работе с жидким фтористым водородом используют политетрафторэтилен и полихлорфторэтилен (причем последний прозрачен). Детальное описание этих материалов дано в недавно вышедшей обзорной статье [1].

Фтористый водород неспособен взаимодействовать с электронной парой с образованием координационной ковалентной связи, поэтому трудно понять, почему его считают акцепторным растворителем. Тем не менее известно, что он присоединяет ионы фтора, образуя в результате донорно-акцепторной реакции ионы $[HF_2]^-$

$$\underset{\text{Акцептор}}{HF} + \underset{\text{Донор}}{F^-} \rightleftarrows HF_2^-$$

Степень этого взаимодействия достаточно велика, чтобы рассматривать его как химическую связь, независимо от ее истинной природы.

Действительно, жидкий фтористый водород имеет самые сильные водородные связи из всех известных растворителей, их энергия составляет приблизительно 8 *ккал/моль*, таким образом, в жидком состоянии и даже в газовой фазе, фтористый водород сильно ассо-

циирован; возможно, что газообразный фтористый водород — наиболее «неидеальный» из всех известных газов. Структуру фтористого водорода можно представить в виде либо а) зигзагообразных цепей [2, 3], либо б) колец [4]; для твердого вещества имеются данные, подтверждающие зигзагообразную структуру [5].

На природу и степень молекулярной ассоциации в жидком фтористом водороде влияет присутствие ионизирующих примесей, особенно воды. Изменения плотности и кислотности, а также характера спектров протонного магнитного резонанса позволяют предположить, что под влиянием ионизирующих примесей происходят существенные изменения в размерах и расположении $(HF)_n$-полимеров.

Жидкий фтористый водород проявляет сильные кислотные свойства, причем его сродство к протону в безводном состоянии гораздо ниже, чем в водном растворе. Ионы, образующиеся в результате аутопротолиза, также ассоциированы и содержат решетчатые системы с водородными связями. Формально аутоионизацию представляют таким уравнением

$$2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^-,$$

в котором не отражена действительная сольватация иона фтора. Поэтому правильнее аутоионизацию представить так [6]:

$$(HF)_n + (HF)_{m+1} \xrightarrow{H^+} \rightleftarrows [(HF)_nH]^+ + [(HF)_mF]^-$$

$$(HF)_{n+1} + (HF)_m \xrightarrow{F^-} \rightleftarrows [(HF)_nH]^+ + [(HF)]_mF]^-$$

Это равновесие можно описать как осуществляющееся либо в результате аутопротолиза, либо в результате переноса иона фтора в противоположном направлении [6, 7] (*аутофторидолиз*). Поэтому структуру жидкого фтористого водорода можно представить либо с водородными, либо с фторидными связями между мономерными частицами. Существование иона $[HF_2]^-$ твердо установлено, но относительно существования соединений, содержащих в кристаллическом состоянии ионы $[H_2F]^+$, нет никаких убедительных доказательств.

Точное значение константы аутопротолиза или аутофторидолиза не установлено. На основании удельной электропроводности очищенного растворителя K приближенно оценили величиной порядка 10^{-12} [8]. Полагают, что точное значение еще ниже, так как практически невозможно удалить следы влаги или других проводящих примесей.

Оба иона растворителя обладают высокой эквивалентной электропроводностью, по-видимому, вследствие цепного механизма электропроводности [9, 10].

Как уже упоминалось, безводный фтористый водород проявляет сильные кислотные свойства. В то время как для реакции в воде [11]

$$H_2O + HF \rightleftarrows H_3O^+ + F^-$$

$K_{HF} = 10^{-4}$, константа переноса протона к молекуле индикатора от безводного фтористого водорода в 10^{17} раз больше, чем в чистой воде [1].

Благодаря сильным кислотным свойствам фтористый водород действует на основания как нивелирующий растворитель. Фториды металлов со степенью окисления менее четырех обычно ведут себя в нем как основания

$$MF_x + HF \rightleftarrows [MF_{x-1}]^+ + [HF_2]^-$$

Возможно, правильнее было бы полагать, что этот процесс обусловлен переносом иона фтора, а не переносом протона. Фактически фтористый водород является таким растворителем, в котором кислота служит либо донором протона по Брёнстеду, либо акцептором иона фтора, а основание — либо акцептором протона, либо донором фтора [7].

Фториды щелочных металлов, AgF, TlF, SrF_2, BaF_2 и в меньшей степени PbF_2 в безводном фтористом водороде довольно хорошо растворимы [12], в значительной степени ионизированы и благодаря его высокой диэлектрической проницаемости практически полностью диссоциированы [9]. Исследование чисел переноса показывает, что 70% тока переносится ионами фтора.

Многие мало растворимые фториды лучше растворяются в присутствии некоторых комплексообразующих агентов, таких, как уксусная и лимонная кислоты, ацетонитрил, 1,10-фенатролин, 8-оксихинолин и окись углерода [13].

Ионизацию фторидов галогенов в жидком фтористом водороде также можно представить как перенос иона фтора [14—16]

$$ClF_3 + HF \rightleftarrows [ClF_2]^+ + [HF_2]^-$$

$$BrF_3 + HF \rightleftarrows [BrF_2]^+ + [HF_2]^-$$

Основание (донор иона F⁻)	Кислота (акцептор иона F⁻)

При этом фтористый водород ведет себя подобно кислоте, так как присоединяет ионы фтора, а фториды галогенов — как основания, так как они отдают ионы фтора.

Другие ковалентные фториды, являющиеся довольно сильными акцепторами по отношению к электронной паре, например пятифтористая сурьма, действуют, как «кислоты», отрывая ионы фтора от

молекул растворителя

$$\underset{\substack{\text{Кислота}\\ \text{(акцептор}\\ \text{иона } F^-)}}{SbF_5} + \underset{\substack{\text{Основание}\\ \text{(донор}\\ \text{иона } F^-)}}{2HF} \rightleftarrows H_2F^+ + SbF_6^-$$

Аналогично ведут себя многие другие фториды с акцепторными свойствами [10, 13—17]. В качестве примеров можно привести фториды пятивалентных фосфора, мышьяка, ниобия и тантала, трехфтористый бор (плохо растворимый), фториды теллура(IV) и германия(IV). Таким образом, фтористый водород — подходящая среда для образования ряда фторидных комплексов, таких, как $AgPF_6$, $NaPF_6$, $Ba(PF_6)_2$, $NaAsF_6$, KBF_4, $AgBF_4$, $Ba(TeF_5)_2$, $NaTeF_5$, и многих других.

С другой стороны, фториды титана(IV) и кремния(IV) почти нерастворимы в безводном фтористом водороде. Тетрафторид титана в присутствии углеводородов может действовать как катализатор перегруппировки углеводорода [18—20]

$$R + 2TiF_4 + HF \longrightarrow RH^+ + [Ti_2F_9]^-$$

В системе фторид урана(VI) — фтористый водород не наблюдается смешивания [21], и в ней не проявляется никакого заметного взаимодействия [22]. В противоположность этому гексафторксенон легко растворим, в значительной степени диссоциирован и быстро обменивает ионы фтора с растворителем [28].

Реакции нейтрализации в жидком фтористом водороде были исследованы методом кондуктометрического титрования

$$BrF_2^+HF_2^- + H_2F^+SbF_6^- \rightleftarrows BrF_2^+ \cdot SbF_6^- + 3HF$$

Вследствие того что фтористый водород обладает небольшим сродством к протону, многие вещества ведут себя в нем как основания, так как они легко отрывают протоны от молекул растворителя. Примером такого типа реакций переноса протона служит вода

$$H_2O + 2HF \xrightarrow{H^+} \rightleftarrows H_3O^+ + HF_2^-$$

В качестве примеров других веществ, проявляющих основные свойства в жидком фтористом водороде, можно привести спирты, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, эфиры и амины.

Бутадиен и другие олефиновые соединения в безводном жидком фтористом водороде полимеризуются или претерпевают перегруппировки. Алифатические насыщенные углеводороды в нем обычно нерастворимы, а ароматические растворимы и ведут себя в качестве акцепторов протона [23—25]. Акцепторные свойства проявляют

в нем также уксусная и трифторуксусная кислоты

$$CH_3COOH + 2HF \rightleftarrows [CH_3COOH_2]^+ + [HF_2]^-$$

(стрелка H^+ от HF к CH_3COOH)

Даже азотная кислота обладает более высоким сродством к протону, чем безводный фтористый водород, и, таким образом, проявляет в нем основные свойства

$$HNO_3 + 2HF \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HF_2^-$$

(стрелка H^+ от HF к HNO_3)

Разбавленные растворы диэтилового эфира в безводном фтористом водороде показывают высокую электропроводность, но электропроводность концентрированных растворов невысока. Это объясняется тем, что при переходе от разбавленных растворов к концентрированным относительное сродство к протону не изменяется, а это значит, что степень переноса протона и, следовательно, ионизация также не будут меняться, однако при этом вследствие понижения диэлектрической проницаемости из-за увеличения количества диэтилового эфира значительно понижается степень электролитической диссоциации.

С другой стороны, хлорная кислота ведет себя в жидком фтористом водороде как довольно сильная кислота:

$$HClO_4 + HF \rightleftarrows ClO_4^- + H_2F^+$$

(стрелка H^+ от $HClO_4$ к HF)

Хлористый, бромистый и иодистый водород в жидком фтористом водороде почти нерастворимы, но все же их растворимость достаточна, чтобы осадить галогениды серебра из растворов фтористого серебра [27]. Фторксенон(IV) в безводном фтористом водороде мало растворим, в то время как фторид ксенона(VI) хорошо растворим и значительно ионизирован [28].

Нитробензол как в серной, так и во фтористоводородной кислотах проявляет свойства кислотно-основного индикатора.

Несмотря на высокую реакционную способность фтористого водорода, многие углеводы и белки легко растворимы в нем, и часто их удается выделить неизмененными из растворов. Очевидно, это объясняется тем, что выделяющаяся при растворении теплота рассеивается. Целлюлоза [29] при растворении в безводном фтористом водороде образует проводящие растворы, выделенное из этих растворов вещество легко гидролизуется с образованием глюкозы.

Белки, в том числе и фибриллярные белки, обычно не растворимые в воде, в безводном фтористом водороде легко растворяются. В каче-

стве примеров можно указать рибонуклеазу, инсулин, трипсин, сывороточный альбумин, сывороточный глобулин, гемоглобин и коллаген. После выделения из раствора инсулин полностью сохранял свою биологическую активность [29]. То же можно сказать и о ферментах рибонуклеазы и лизоцима, если они находились в жидком фтористом водороде короткое время и при низкой температуре [30].

Фтористый водород вызывает набухание коллагена, однако пептидные связи при этом в нем, по-видимому, не рвутся. N-карбоксиангидриды в нем полимеризуются, образуя поли-α-аминокислоты [31] с длиной цепи около 30 единиц.

Пептиды, содержащие серин и треонин, в жидком фтористом водороде перегруппировываются.

Хлорофилл и витамин B_{12} растворяются в нем, причем последний образует растворы глубокого оливково-зеленого цвета. Комплексное соединение кобальта(III) регенерируется из растворов, из которых витамин B_{12} можно выделить с полным сохранением его активности.

3. Жидкий хлористый, бромистый и иодистый водород

Таблица 28

Физические свойства хлористого, бромистого и иодистого водорода

Свойства	HCl	HBr	HI
Температура плавления, °С	—114,6	—88,5	—30,9
Температура кипения, °С	—84,1	—67,0	—35,0
Теплота испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	3,86	4,21	4,72
Постоянная Трутона, *ккал·моль*$^{-1}$*·град*$^{-1}$	20,4	20,4	19,8
Диэлектрическая проницаемость	9,3	7,0	3,4
Удельная электропроводность, *ом*$^{-1}$*·см*$^{-1}$	$3\cdot10^{-8}$ (—80°)	$1\cdot10^{-8}$ (—84°)	$8\cdot10^{-9}$ (—45°)

В жидком состоянии хлористый, бромистый и иодистый водород находятся только при низких температурах и в очень ограниченных температурных интервалах [32]. Низкие температуры кипения и нормальные величины констант Трутона этих растворителей свидетельствуют о том, что в жидком состоянии они не ассоциированы и прочных водородных связей не имеют. Чистые растворители характеризуются низкими значениями диэлектрических проницаемостей и удельных электропроводностей. Это типичные акцепторные растворители, они не способны сольватировать катионы, и поэтому большинство солей металлов в чистых растворителях почти нерастворимы. С другой стороны, они проявляют тенденцию к сольватации анионов и реагируют с различными донорами электронной пары. Были описа-

ны соединения такого состава: $(C_2H_5)_2O \cdot HCl$, $(C_2H_5)_2O \cdot (HCl)_2$, $(C_2H_5)_2O \cdot (HCl)_5$, $CH_3CN \cdot HCl$, $(CH_3CN)_2(HCl)_3$, $CH_3CN(HCl)_5$ и $CH_3CN(HCl)_7$.

Образование соединения $H_3O^+X^-$, которое, как и большинство других ионных соединений, нерастворимо в жидких галогеноводородах, объясняется тем, что вода обладает более сильными акцепторными свойствами по отношению к протону, чем галогеноводороды. По аналогии с поведением жидкого фтористого водорода предположили о наличии равновесия аутопротолиза следующего типа [32]:

$$3HX \rightleftarrows H_2X^+ + HX_2^-$$

однако никаких убедительных доказательств существования катионов H_2X^+ не получено.

С другой стороны, твердо установлено существование анионов растворителя, например $[HCl_2]^-$, которые обнаружены в кристаллическом кислом дихлориде тетраметиламмония [33, 34] и в кислом дихлориде цезия [35]. Аниону $[HCl_2]^-$, который, как предполагают, имеет линейное строение, приписаны определенные частоты в ИК-спектрах этих соединений [36, 37]. Оба иона $[HCl_2]^-$ и $[HBr_2]^-$ были обнаружены в соединениях тропиллия [38] $[C_7H_7]^+[HX_2]^-$. Кроме того, описаны соединения $[(C_6H_5)_4As][HBr_2]$[39] и $[(C_4H_9)_4N][HI_2]$ [40]. Образование этих ионов обусловлено донорно-акцепторной реакцией

$$\underset{\text{Акцепторный растворитель}}{HX} + \underset{\text{Донор}}{X^-} \rightleftarrows [HX_2]^-$$

Кислотам и основаниям в жидких галогеноводородах по существу можно дать два разных определения по аналогии с жидким фтористым водородом. В этих растворителях кислоты можно охарактеризовать как доноры протона или акцепторы иона галогена, а основания—как акцепторы протона или доноры иона галогена [6, 7].

Так как галогеноводороды обладают сильными кислотными свойствами, трудно найти в этих системах протонные кислоты. Ковалентные хлориды, такие, как трихлорид бора, в жидком хлористом водороде проявляют кислотные свойства за счет отрыва иона хлора и могут быть нейтрализованы хлористым тетраалкиламмонием

$$[(CH_3)_4N]^+[HCl_2]^- + BCl_3 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]^+[BCl_4]^- + HCl$$

$$[(CH_3)_4N]^+[HCl_2]^- + BF_3 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]^+[BF_3Cl^-] + HCl$$

Существование таких реакций было установлено кондуктометрическими измерениями.

Хлорид фосфора(V) в хлористом водороде, а также в апротонных акцепторных растворителях — хлоридах иода(I) или мышьяка(III) —

ведет себя подобно основанию

$$\underset{\text{Донор}}{PCl_5} + \underset{\substack{\text{Акцеп-}\\\text{торный}\\\text{раство-}\\\text{ритель}}}{HCl} \overset{Cl^-}{\rightleftarrows} [PCl_4]^+ + [HCl_2]^-$$

$$PCl_5 + ICl \rightleftarrows [PCl_4]^+ + [ICl_2]^-$$

$$PCl_5 + AsCl_3 \rightleftarrows [PCl_4]^+ + [AsCl_4]^-$$

Донор Акцепторный растворитель

Большинство реакций было изучено методом электропроводности. Несмотря на то что этим методом можно получить некоторые сведения о числе и подвижности присутствующих ионов, он дает мало информации относительно их природы.

Из-за того что молекулы растворителей обладают низким сродством к протону, ряд акцепторов протона проявляет в них основные свойства [39, 41, 42]. Соединения, содержащие связь углерод — галоген, которая легко разрывается с образованием стабильного карбониевого иона, ведут себя как основания [42, 43], образуя ионизированные растворы с высокой электропроводностью

$$(C_6H_5)_3CCl + HCl \overset{Cl^-}{\rightleftarrows} [(C_6H_5)_3C]^+ + [HCl_2]^-$$

$$(C_6H_5)_3CCl + HI \rightleftarrows [(C_6H_5)_3C]^+ + [HClI]^-$$

Донор иона Cl^- Акцепторный растворитель

Трифениламин в жидком хлористом водороде проявляет сильные основные свойства [43, 44], а гидразобензол — протонируется, образуя при последующей перегруппировке бензидин [43]. Трифенилфосфин протонируется во всех трех жидких галогеноводородах [42, 43], а также может реагировать с галогенидами бора

$$(C_6H_5)_3P + HX + BX_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3PH^+BX_4^-$$

Аналогичная реакция с трифениларсином приводит к $(C_6H_5)_3As \cdot BCl_3$. В общем случае галогеноводороды — нивелирующие растворители для оснований.

Благодаря сильным кислотным свойствам эти растворители протонируют спирты, эфиры [45, 46], нитросоединения, сульфоны, алкилсульфиды, нитрилы, а также системы с π-связями [32]

$$CH_3C \equiv N + 2HCl \rightarrow CH_3C \equiv NH^+ + HCl_2^-$$

$$(C_6H_5)_2C = CH_2 + 2HCl \rightarrow (C_6H_5)_2CCH_3^+ + HCl_2^-$$

$$C_6H_5C \equiv CH + 4HCl \rightarrow C_6H_5CH_3C^{2+} + 2HCl_2^-$$

Пятифтористый фосфор в жидком хлористом водороде реагирует с донорами иона хлора, образуя производные гексафторфосфата

$$2(CH_3)_4NCl + 3PF_5 \rightleftarrows 2(CH_3)_4NPF_6 + PF_3Cl_2$$

Когда пятихлористый фосфор реагирует с пятифтористым фосфором в одном и том же растворителе, образуются и ионное $PCl_4^+PF_6^-$ и ковалентное PF_3Cl_2 соединения, которые имеют одинаковый химический состав

$$2PCl_5 + 3PF_5 \rightarrow 2PCl_4^+PF_6^- + PF_3Cl_2$$

Пятифтористый мышьяк подвергается сольволизу в жидком хлористом водороде, образуя тетрахлороарсонийгексафтороарсенат

$$2AsF_5 + 4HCl \rightleftarrows AsCl_4^+AsF_6^- + 4HF$$

Следует отметить, что свободные галогены не реагируют с соответствующими жидкими галогеноводородами. Даже иод не реагирует с иодистым водородом, хотя можно было бы ожидать образования полииодидных анионов. С другой стороны, монохлористый иод легко реагирует с донорами иона хлора как в хлористом водороде, так и в отсутствие растворителя [32]:

$$R_4N^+Cl^- + ICl \rightleftarrows R_4N^+ICl_2^-$$

Некоторые данные свидетельствуют о том, что бромистый и иодистый водород могут вести себя как кислоты в жидком хлористом водороде

$$HCl_2^- + HBr \rightleftarrows HCl + HClBr^-$$

(стрелка: Cl^- переходит от HCl_2^- к HBr)

Трифенилкарбинол претерпевает сольволиз с образованием заряженных частиц $(C_6H_5)_3C^+HCl_2^-$ [43]:

$$(C_6H_5)_3COH + 3HCl \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+HCl_2^- + H_3O^+Cl^-$$

Хлористый гидроксоний, так же как и вода, почти нерастворим в жидком хлористом водороде.

Трифенилоловохлорид полностью сольволизируется [32]

$$(C_6H_5)_3SnCl + HCl \rightarrow (C_6H_5)_2SnCl_2 + C_6H_6$$

однако механизм этой реакции неизвестен.

Можно привести примеры других сольволитических реакций:

$$SbF_3 + 3HCl \rightleftarrows SbCl_3 + 3HF$$

$$BCl_3 + 3HI \rightleftarrows BI_3 + 3HCl$$

Многие из упомянутых реакций нетипичны для рассматриваемых растворителей и, по-видимому, могут иметь место в других акцепторных растворителях.

4. Жидкий цианистый водород

Цианистый водород в жидком состоянии находится лишь в ограниченном температурном интервале, при этом по степени ассоциации он напоминает галогеноводороды HX, где X = Cl, Br, I. С другой стороны, он похож на жидкий фтористый водород тем, что имеет высокую диэлектрическую проницаемость и в связи с этим используется при изучении электропроводности в неводных растворах [47].

Таблица 29

Некоторые физические свойства цианистого водорода

Температура плавления, °C	—13,35
Температура кипения, °C	25,0
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	0,716
Диэлектрическая проницаемость при 0°	153,0
Диэлектрическая проницаемость при 25°	123,0
Удельная электропроводность при 0°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$8 \cdot 10^{-9}$
Теплота испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	6,74

Цианистый водород вследствие токсичности и высокой летучести опасен в использовании.

По-видимому, небольшая электропроводность очищенной жидкости [47] обусловлена аутопротолизом

$$2HCN \rightleftarrows H_2CN^+ + CN^-$$

однако не получено ни одного соединения, содержащего в кристаллическом состоянии ионы H_2CN^+. Предположение о существовании равновесия аутопротолиза согласуется с результатами полуколичественных потенциометрических измерений [48], в соответствии с которыми константа аутопротолиза была оценена величиной порядка 10^{-18}.

Цианистый водород — плохой растворитель, так как его координационные свойства и как донора и как акцептора невелики, несмотря на высокую диэлектрическую проницаемость. Не существует также никаких убедительных доказательств сольватации цианидного аниона, в противоположность тому, что имеет место даже в бромистом водороде.

Цианиды, растворенные в жидком цианистом водороде, ведут себя как сольво-основания. Цианистый калий — умеренно растворим и благодаря высокой диэлектрической проницаемости растворителя диссоциирован. Так как в этом растворителе нет водородных связей, а также вследствие его низких акцепторных свойств, при сольватации выделяется незначительное количество энергии; поэтому ионные

соединения, обладающие прочными кристаллическими решетками, в нем мало растворимы, а цианиды щелочных металлов (кроме цианистого калия) практически нерастворимы. Растворы цианидов неустойчивы, так как они способствуют осуществлению реакций полимеризации. Вследствие протонодонорных свойств цианистого водорода органические азотистые основания и другие органические соединения могут отнимать протон от молекул растворителя и, таким образом, действовать как основания. В качестве примеров можно привести амиламин и стрихнин, которые образуют растворы с высокой электропроводностью, в то время как пиридин образует растворы с очень низкой электропроводностью ($\lambda_0 \sim 10^{-1}$). Растворимые иодиды образуют растворы с высокой электропроводностью [48], например при $c \sim 0,1$ *M* λ_c KI ~ 300, а λ_c Me_4NI примерно 320.

Серная, хлористоводородная и азотная кислоты, проявляющие сильные кислотные свойства в воде, в жидком цианистом водороде ведут себя как очень слабые кислоты. В свежеприготовленных растворах можно использовать цветные индикаторы [49], но, например, дихлоруксусная кислота не вызывает изменения окраски индикаторов, характерные для кислых растворов.

Реакции нейтрализации были исследованы разными методами, например кондуктометрическим и потенциометрическим [49, 50]. Однако трудно определить, в какой степени растворитель действительно принимает участие в реакциях и в какой степени он действует лишь как разбавитель.

Таблица 30

Реакции нейтрализации в жидком цианистом водороде

Основание	Кислота	Продукты реакции
KCN	H_2SO_4	HSO_4, K_2SO_4 (нерастворим)
$(C_2H_5)_3N$	H_2SO_4	$(C_2H_5)_3NH^+HSO_4^-$, $(C_2H_5)_3NH_2^{2+}SO_4^{2-}$
$(C_2H_5)_3N$	HCl	$(C_2H_5)_3NH^+Cl^-$
C_5H_5N	HCl	$C_5H_6N^+Cl^-$
C_5H_5N	H_2SO_4	$C_5H_6N^+HSO_4^-$, $C_5H_7N^{2+}SO_4^{2-}$
$(C_2H_5)_3N$	Пикриновая кислота	$[(C_2H_5)_3NH]$ [пикрат]
$(C_2H_5)_3N$	CCl_2HCOOH	$[(C_2H_5)_3NH][CCl_2HCOO]$
KCN	HNO_3	KNO_3

Соли серебра превращаются в нерастворимое цианистое серебро

$$AgNO_3 + HCN \longrightarrow AgCN\downarrow + HNO_3$$

$$Ag_2SO_4 + 2HCN \longrightarrow 2AgCN\downarrow + H_2SO_4$$

$$Ag_3PO_4 + 3HCN \longrightarrow 3AgCN\downarrow + H_3PO_4$$

а свежеосажденное цианистое серебро растворяется в присутствии оснований [50]

$$AgCN + (C_2H_5)_3N + HCN \longrightarrow [(C_2H_5)_3NH][Ag(CN_2)]$$

$$AgCN + KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2]$$

Галогеноангидриды сольватируются в цианистом водороде

$$RCOCl + HCN \rightleftarrows RCOCN + HCl$$

Хлорное железо в присутствии оснований дает комплексные цианиды

$$FeCl_3 + 6(C_2H_5)_3N + 6HCN \rightleftarrows [(C_2H_5)_3H]_3[Fe(CN)_6] + 3(C_2H_5)_3NHCl$$

Аналогично ведет себя свежеосажденный перхлорат ртути(II)

$$Hg(ClO_4)_2 + KCN + 2HCN \rightleftarrows K[Hg(CN)_3] + 2HClO_4$$

5. Серная кислота

Таблица 31

Некоторые физические свойства безводной серной кислоты

Температура плавления, °C	10,371
Температура кипения, °C	290—317
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	1,8269
Вязкость при 25°, *спуаз*	24,54
Теплота плавления, *ккал·моль*$^{-1}$	2,5
Диэлектрическая проницаемость при 10°	120,0
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$1{,}044 \cdot 10^{-2}$

Свойства серной кислоты как растворителя подробно описаны в исчерпывающих обзорных статьях; здесь же будут кратко изложены только некоторые характерные особенности химии координационных соединений в этом растворителе.

Серная кислота представляет собой вязкую жидкость, молекулы которой в жидком состоянии связаны сильными водородными связями. Она служит хорошим растворителем, так как благодаря своим координирующим свойствам и высокой диэлектрической проницаемости способствует ионизации и, следовательно, диссоциации многих соединений.

Ее акцепторные свойства проявляются в том, что она плохо сольватирует катионы металлов, но способна обеспечивать полную диссоциацию солей трифенилкарбония; акцепторные свойства серной кислоты обусловлены, по крайней мере частично, присутствием SO_3, который образуется в результате аутодегидратации (см. ниже).

В твердом состоянии серная кислота имеет слоистую структуру [56], в которой каждая молекула H_2SO_4 соединена водородными свя-

зями с четырьмя соседними молекулами. Есть основания полагать, что ассоциация в значительной степени сохраняется в жидком состоянии, подобно структуре жидкой воды и льда, хотя недавно при помощи метода ЯМР было показано, что в структуре воды и льда имеются значительные различия [57].

Высокая степень ионизации чистой жидкости подтверждается ее высокой электропроводностью, а также диаграммой состояния, на которой обнаруживается плоский максимум при 10°,37, в то время как точка плавления гипотетической полностью недиссоциированной кислоты, полученная экстраполяционным методом, равна 10°,625. [58]. Аутопротолиз в H_2SO_4 осуществляется в значительной степени по такой схеме [59]:

$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_3SO_4^+ + HSO_4^-; \quad K_1 \sim 2{,}7 \cdot 10^{-4}$$

Кроме аутопротолиза, в жидкой серной кислоте имеет место равновесие аутодегидратации

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7 + H_2O$$

Так как вода имеет гораздо более основные свойства, чем серная кислота, она диссоциирует на ионы в соответствии с уравнением

$$H_2O + H_2SO_4 \overset{H^+}{\rightleftarrows} H_3O^+ + HSO_4^-$$

в то время как пиросерная кислота по отношению к серной кислоте ведет себя как донор протона

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \overset{H^+}{\rightleftarrows} HS_2O_7^- + H_3SO_4^+$$

Так как ионы HSO_4^- и $H_3SO_4^+$, образующиеся в результате аутопротолиза, находятся между собой в равновесии, то и ионы H_3O^+ и $HS_2O_7^-$ также должны находиться в равновесии [60]

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HS_2O_7^-; \qquad K_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ при } 25°$$

которое называется ионной реакцией аутодегидратации.

Константа аутодейтеролиза D_2SO_4 меньше, чем константа аутопротолиза H_2SO_4; это свидетельствует о том, что D_2SO_4 более слабая кислота, чем H_2SO_4. Аналогично, $D_2S_2O_7$ в D_2SO_4 — более слабая кислота, чем $H_2S_2O_7$ в H_2SO_4 [51].

Растворы бисульфатов обладают высокой электропроводностью [61—64], практически одинаковой для всех них при сильном разбавлении [63, 65]. Это свидетельствует о том, что большая часть тока переносится ионами HSO_4^-, измерение чисел переноса подтверждает

это заключение [65—67]. Только несколько процентов электрического тока обусловлено движением катионов. Ионы $H_3SO_4^+$ обладают аномально высокой подвижностью [68, 69].

Таблица 32

Кажущиеся числа переноса некоторых катионов в H_2SO_4 при 25°

Ион	c	Число переноса
Ag^+	0,249	0,026
K^+	0,62	0,030
Na^+	0,79	0,021
Li^+	0,56	0,013
Ba^{2+}	0,17	0,009
Sr^{2+}	0,21	0,003

Несмотря на то что из-за высокой вязкости растворителя подвижности ионов в H_2SO_4 невелики, подвижность ионов $H_3SO_4^+$ и HSO_4^- намного выше, чем подвижность большинства других ионов в воде. Высокая вязкость растворителя фактически не влияет на подвижность этих ионов, так как их подвижность обусловлена таким же механизмом переноса протона, каким объясняют аномально высокую подвижность ионов H_3O^+ и OH^- в воде.

Большинство соединений, растворимых в серной кислоте, ведут себя как электролиты, так как их основные свойства достаточны, чтобы образовать сильные водородные связи с серной кислотой, и, по-видимому, в направлении этих связей осуществляется перенос протона, что приводит к ионизации. Высокая диэлектрическая проницаемость растворителя способствует довольно полной диссоциации ионизированных соединений. Основания образуют в серной кислоте бисульфат-ион HSO_4^-, и благодаря низкому сродству к протону серной кислоты они, по-видимому, являются в этом растворителе самым обширным классом электролитов. Многие вещества, не проявляющие основных свойств в воде, в серной кислоте ведут себя как основания. Серная кислота оказывает нивелирующее действие на силу оснований так же, как жидкий аммиак на силу кислот.

Таким образом, серная кислота служит ценным растворителем для изучения протонизации очень слабых оснований, таких как кетоны и нитросоединения, а также для приготовления стабильных растворов ряда ионов с высокой реакционной способностью, таких, как карбониевые ионы, NO_2^+ и I_3^+, которые в воде неустойчивы.

Например, в серной кислоте ведут себя как основания сульфаты и бисульфаты щелочных металлов

$$KHSO_4 \rightleftarrows K^+ + HSO_4^-$$

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + 2HSO_4^-$$

а также соединения, которые легко сольватируются

$$NH_4ClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows NH_4^+ + HSO_4^- + HClO_4$$

$$Na_3PO_4 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 3Na^+ + 3HSO_4^- + H_3PO_4$$

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows K^+ + HSO_4^- + HNO_3$$

К другой группе относятся кетоны, карбоновые кислоты, эфиры, амиды, амины, фосфины, нитросоединения, нитрилы и другие.

$$R_2CO + H_2SO_4 \rightleftarrows R_2COH^+ + HSO_4^- \quad (H^+ \text{ от } H_2SO_4 \to CO)$$

$$RCOOH + H_2SO_4 \rightleftarrows RCOOH_2^+ + HSO_4^-$$

$$RCOOR' + H_2SO_4 \rightleftarrows RCOOR'H^+ + HSO_4^-$$

$$RNH_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows RNH_3^+ + HSO_4^-$$

$$R_3P + H_2SO_4 \rightleftarrows R_3PH^+ + HSO_4^-$$

$$RNO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows RNO_2H^+ + HSO_4^-$$

Азотная кислота ведет себя как основание в соответствии со следующими реакциями:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$$

Фосфорная кислота и двуокись селена тоже ведут себя как основания

$$H_3PO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + HSO_4^-$$

$$SeO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows HSeO_2^+ + HSO_4^-$$

так же как трифенилкарбинол и диметиллевулиновая кислота. Гидроксо-соединения и спирты дегидратируются и тоже проявляют основные свойства

$$XOH + 2H_2SO_4 \rightleftarrows XSO_4H + H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$ROH + 2H_2SO_4 \rightleftarrows RSO_4H + H_3O^+ + HSO_4^+$$

Известно всего несколько соединений, которые в серной кислоте ведут себя подобно кислотам. Даже хлорная кислота, самая сильная минеральная кислота в воде, в серной кислоте, несмотря на ее высокую диэлектрическую проницаемость, не диссоциирует. Пиросерная кислота и более высокомолекулярные полисерные кислоты проявляют кислотные свойства так же, как комплексная кислота $HB(HSO_4)_4$, которая образуется при растворении борной кислоты в олеуме [70]

$$H_3BO_3 + 3H_2S_2O_7 = H_3SO_4^+ + B(HSO_4)_4^- + H_2SO_4$$

Смесь HNO_3 и H_2SO_4 используют для реакций нитрования, так как при дегидратации азотной кислоты в присутствии серной образуется ион нитрония

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

N_2O_5 диссоциирует в серной кислоте; возможная последовательность реакций описывается такими уравнениями:

$$N_2O_5 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^-$$

$$NO_3^- + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 + HSO_4^-$$

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

Подобным же образом диссоциируют в серной кислоте N_2O_4 и N_2O_3

$$N_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Вследствие высокой подвижности ионов растворителя кислотно-основные реакции удобно исследовать методом кондуктометрического титрования, например:

$$KHSO_4 + HB(HSO_4)_4 \rightleftarrows KB(HSO_4)_4 + H_2SO_4$$

В этой реакции минимальная электропроводность наблюдается при молярном отношении 0,98 вместо 1,0, однако попытки выделить калиевую соль оказались безуспешными [73].

Так как лишь несколько соединений ведут себя в серной кислоте как очень слабые кислоты, то обычным типом кислотно-основных реакций оказываются сольволитические реакции

$$NO_2ClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows HClO_4 + NO_2^+HSO_4^-$$

Предположили, что при взаимодействии треххлористого бора с серной кислотой в виде «влажного твердого вещества» образуется $HB(HSO_4)_4$ [70]

$$BCl_3 + 4H_2SO_4 = HB(HSO_4)_4 + 3HCl$$

однако исследование спектров комбинационного рассеивания показало также присутствие звеньев B — O — B [71]. Но соли сульфатоборной кислоты можно приготовить [72] либо по реакции

$$(NH_4)_2SO_4 + B(OH)_3 + 6SO_3 = 2NH_4[B(SO_4)_2] + 3H_2SO_4$$

либо

$$BN + 2H_2SO_4 = NH_4[B(SO_4)_2]$$

Вследствие неустойчивости иона $[B(HSO_4)_4]^-$, аналогичной неустойчивости иона $[B(OH)_4]^-$ [73], образуются сложные сульфатные соединения бора и кремния

```
 ┌                 O              SO4H HO4S              O                 ┐2-
 │ (HSO4)2-B  ⁄        \  B  ⁄                \  B  ⁄        \  B-(SO4H)2 │
 │         |               |  \ O           O  /  |                |          │
 │         O            O           \  S  /          O            O          │
 │           \  S  /          O  ⁄        \  O           \  S  /            │
 │         O  ⁄     \  O                              O  ⁄     \  O          │
 └                                                                            ┘
```

Полимерным соединениям кремния были приписаны формулы [74]

```
       CH3        CH3        CH3        CH3        CH3        CH3
        |  ⁄ O \   |  ⁄ O \   |  ⁄ O \   |  ⁄ O \   |  ⁄ O \   |
 HSO4- Si         Si         Si         Si         Si         Si-SO4H
        |          |          |          |          |          |
        O          O          O          O          O          O
          \  S  /                \  S  /                \  S  /
        O  ⁄   \  O            O  ⁄   \  O            O  ⁄   \  O
```

Соли сульфооловянной кислоты, например $M_2Sn(SO_4)_3$, были приготовлены [75, 76] выпариванием смеси двуокиси олова, сульфата металла и серной кислоты. Обнаружено, что в растворе серной кислоты существует $H_2Sn(HSO_4)_6$:

$$(C_6H_5)_4Sn + 14H_2SO_4 = H_2Sn(HSO_4)_6 + 4C_6H_5SO_3H + 4H_3O^+ + 4HSO_4^-$$

$$Sn(CH_3COO)_4 + 10H_2SO_4 = H_2Sn(HSO_4)_6 + 4CH_3COOH_2^+ + 4HSO_4^-$$

Ацетат свинца реагирует аналогично

$$Pb(OOCCH_3)_4 + 10H_2SO_4 = H_2Pb(HSO_4)_6 + 4CH_3COOH_2^+ + 4HSO_4^-$$

в то время как пятиокись ванадия в серной кислоте подвергается сольволизу с образованием $VO(HSO_4)_3$

$$V_2O_5 + 9H_2SO_4 = 2VO(HSO_4)_3 + 3H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

и, кроме того, самопроизвольно образуются полимерные соединения. В олеуме K_2CrO_4 образует H_2CrSO_7

$$K_2CrO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{Cr}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{S}}-OH + 2K^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Перманганат калия в серной кислоте образует зеленые растворы, однако концентрированные растворы быстро мутнеют, что объясняют

образованием кислого перманганилбисульфата [77]:

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K^+ + H_3O^+ + MnO_3SO_4H + 2HSO_4^-$$

К сожалению, из имеющихся экспериментальных данных не были сделаны определенные заключения.

Двуокись серы образует растворы, слабо проводящие электрический ток, возможно, за счет присоединения протона

$$SO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_2^+ + HSO_4^-$$

а двуокись селена образует частично полимерные протонированные продукты

$$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{Se}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{Se}-O-\overset{O\,O}{S}-OH \quad \text{или} \quad \left[HO-\overset{\overset{O}{\|}}{Se}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{Se}\right]^+$$

Однако двуокись теллура нерастворима в серной кислоте.

При взаимодействии в серной кислоте иода с иодистой кислотой образуется $(IO)_2SO_4$; возможно, он имеет ионное строение и содержит полимерный $[IO]_n^+$-ион [78]. При растворении иода в растворе иодозилсульфата в серной кислоте [79] в образующемся голубом растворе, по-видимому, находится ион I_3^+:

$$HIO_3 + 7I_2 + 8H_2SO_4 = 5I_3^+ + 3H_3O^+ + 8HSO_4^-$$

При дальнейшем добавлении иода, по-видимому, должен образоваться ион I_5^+

$$I_3^+ + I_2 \rightleftarrows I_5^+$$

Трифенилфосфин и трифениларсинкарбонилы, такие, как $P(C_6H_5)_3Fe(CO)_4$, в серной кислоте образуют стабильные желтые растворы [80]

$$Fe(CO)_4P(C_6H_5)_3 + H_2SO_4 = [HFe(CO)_4P(C_6H_5)_3]^+ + HSO_4^-$$

При взаимодействии протона с карбонилолефиновыми комплексами металлов он присоединяется к олефиновому лиганду, образуя карбониевые ионы

$$\cdots F-H\cdots F-H\cdots F-H\cdots$$

Цианидные комплексы протонируются по циано-группе, а не по атому металла [82]

$$[Fe(phen)(CN)_4]^- + 4H^+ \longrightarrow [Fe(phen)(CNH)_4]^{3+}$$

Другая особенность химии координационных соединений в серной кислоте обусловлена хелатирующими свойствами сульфатной

группы. По-видимому, это происходит в триметиленсульфате [83]

$$\begin{array}{c} CH_2 - O \quad\quad O \\ \diagup \quad\quad\quad \diagdown \; \diagup\!\!\diagup \\ H_2C \quad\quad\quad\quad S \\ \diagdown \quad\quad\quad \diagup \; \diagdown\!\!\diagdown \\ CH_2 - O \quad\quad O \end{array}$$

и в некоторых сульфатах типа $(CH_3)_2Pb(SO_4)_3$, $K_3[Ce(SO_4)_3]$ и $Sb_2(SO_4)_3$, однако прямых доказательств пока нет. Хелатная структура также была предложена для этилсульфата германия [84]

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_5 & & SO_4 & & C_2H_5 \\ & \diagdown \; \diagup & & \diagdown \; \diagup & \\ & Ge & & Ge & \\ & \diagup \; \diagdown & & \diagup \; \diagdown & \\ C_2H_5 & & SO_4 & & C_2H_5 \end{array}$$

Описано несколько обменных реакций следующего типа:

$$NaCl + AgNO_3 \rightleftarrows AgCl + NaNO_3$$

$$HgSO_4 + 2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows HgCl_2 + 2NaHSO_4$$

$$CuSO_4 + 2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows CuCl_2 + 2NaHSO_4$$

6. Азотная и фосфорная кислоты

Таблица 33

Некоторые физические свойства HNO_3 и H_3PO_4

	HNO_3	H_3PO_4
Температура плавления, °C	—41	42,35
Температура кипения, °C	86	
Плотность, *г·см*$^{-3}$	1,547 (18°)	1,852 (45°)
Удельная электропроводность, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$9 \cdot 10^{-3}$ (20°)	$8,84 \cdot 10^{-2}$ (45°
Диэлектрическая проницаемость при 20°	80	
Вязкость, *спуаз*		76,45 (45°)
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$ . . .	7,25	

Азотная кислота реагирует с различными донорными соединениями и не склонна сольватировать катионы металлов. Это позволяет считать ее акцепторным растворителем. В связи с сильными протонодонорными свойствами она оказывает нивелирующее действие на основания.

Чистая жидкая азотная кислота обладает заметной электропроводностью [85], что частично обусловлено аутопротолизом, а частич-

но — равновесием аутодегидратации:

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^- \quad \text{аутопротолиз}$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftarrows H_2O + NO_2^+ \quad \text{аутодегидратация}$$

$$H_2O + HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$$

$$3HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2NO_3^-$$

Хлорная и серная кислоты в этой среде проявляют очень слабые кислотные свойства, а уксусная кислота ведет себя подобно основанию

$$HNO_3 + CH_3COOH \rightleftarrows NO_3^- + CH_3COOH_2^+$$

Описаны сольватные соединения нитратов щелочных металлов, например $KNO_3 \cdot HNO_3$ и $KNO_3 \cdot 2HNO_3$. По-видимому, в этих соединениях сольватируются анионы [85—87].

Можно привести следующие примеры реакций в азотной кислоте [86—88]:

$$POCl_3 + HNO_3 \rightleftarrows HPO_3 + Cl_2 + NOCl$$

$$[R_4N][NO_3] + UO_2(NO_3)_2 \rightleftarrows [R_4N][UO_2(NO_3)_3]$$

$$2HClO_4 + UO_2(NO_3)_2 \rightleftarrows [UO_2][ClO_4]_2 + 2HNO_3$$

$$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HClO_4 \rightleftarrows [Cr(NH_3)_6](ClO_4)_3 + 3HNO_3$$

$$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HClO_4 \rightleftarrows [Co(NH_3)_6](ClO_4)_3 + 3HNO_3$$

Высокая электропроводность расплавленной фосфорной кислоты, по-видимому, обусловлена далеко идущим аутопротолизом

$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

с последующей медленной аутодегидратацией [89, 90]

$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + H_3P_2O_7^-$$

Подвижность иона $H_2PO_4^-$ настолько велика, что есть основания предполагать «протонопередаточный» механизм проводимости. В фосфорной кислоте это проявляется отчетливее, чем в серной кислоте, так как большая вязкость этой жидкости делает незначительным вклад от нормальной ионной миграции. Аномальная проводимость исчезает при добавлении BF_3, когда образуется комплекс $BF_3 \cdot H_3PO_4$ [90, 91]. В этом комплексе молекулы BF_3 занимают положения, ранее доступные для образования водородной связи

$$\left[(HO)_2P(OH)_2\right]^+ \left[(HO)_2P(OBF_3)_2\right]^-$$

7. Фторсерная и хлорсерная кислоты, дифторфосфорная кислота и пиросерная кислота

После того как были открыты [92] и более подробно изучены [93—95] ионизирующие свойства фторсерной кислоты, аналогичные явления наблюдали в хлорсерной [96], дифторфосфорной [97] и пиросерной кислотах [98]. Как растворители они по свойствам близки серной кислоте.

Таблица 34

Физические свойства фторсерной, хлорсерной, дифторфосфорной и пиросерной кислот

	HSO_3F	HSO_3Cl	HPO_2F_2	$H_2S_2O_7$
Температура плавления, °C . . .	—89,0	—80,0	—96,5	35,1
Температура кипения, °C	162,7	152,0	116,0 (разл.)	
Вязкость при 25°, *спуаз*	1,56	2,43	6,1	74,8
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	1,7264	1,741	1,58	1,97
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$5\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-3}$
Диэлектрическая проницаемость		60 ± 10		~ 50

Для фторсерной кислоты было предложено следующее равновесие аутопротолиза [92, 93]

$$2HSO_3F \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + SO_3F^-,$$

а также равновесия

$$HSO_3F \rightleftarrows SO_3 + HF$$

$$HF + HSO_3F \rightleftarrows H_2F^+ + SO_3F^-$$

$$SO_3 + 2HSO_3F \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + S_2O_6F^-$$

Аутоионизация этого растворителя значительно меньше, чем серной кислоты, о чем свидетельствует довольно отчетливый максимум точки замерзания системы $HF - SO_3$ при молярном соотношении 1 : 1.

Фторсульфаты щелочных металлов во фторсерной кислоте ведут себя подобно основаниям; их электропроводности при любой данной концентрации очень близки между собой и слегка уменьшаются в последовательности $NH_4^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Аномальные подвижности фторсульфат-иона и иона фторсульфата ацидия $H_2SO_3F^+$ были объяснены механизмом электропроводности, включающим перенос протона.

Основные свойства в этих растворителях проявляют уксусная и бензойная кислоты, нитрометан, нитробензол и другие органиче-

ские основания; электропроводность их растворов напоминает электропроводность фторсульфатов металлов [93].

При помощи электролиза [92], а также кондуктометрических исследований [93] показано наличие основных свойств у фтористого водорода, растворенного во фторсерной кислоте. Подобно слабым основаниям ведут себя трехфтористые мышьяк и сурьма

$$AsF_3 + HFSO_3 \rightleftarrows HAsF_3^+ + FSO_3^-$$

(стрелка над уравнением: H^+ переходит от $HFSO_3$ к AsF_3)

в то время как $S_2O_5F_2$ и $S_2O_6F_2$ не являются электролитами.

Вульф [92] нашел, что фторсульфат калия можно протитровать фторидом сурьмы(V), и отсюда заключил, что пятифтористая сурьма в этом растворителе ведет себя как кислота:

$$SbF_5 + SO_3F^- \rightleftarrows F_5Sb(SO_3F)^-$$

В ионе $F_5Sb(SO_3F^-)$ атом сурьмы окружен шестью другими атомами

$$\left[\begin{array}{c} F_5Sb{-}O{-}S(=O)_2{-}F \end{array}\right]^-$$

и, как было показано измерением спектров ЯМР, имеет димерное строение. Трехокись серы во фторсерной кислоте взаимодействует с пятифтористой сурьмой, образуя соединение с общей формулой [94]

$$[SbF_{5-n}(SO_3F)_{n+1}]^-$$

$HSbF_2(FSO_3)_4$ проявляет сильные кислотные свойства и имеет структуру

$$\left[Sb(F)_2(OSO_2F)_4\right]^-$$

находящуюся в равновесии с димерной формой, в то время как $HSbF_3(FSO_3)_3$ и $HSbF_4(FSO_3)_2$ ионизированы частично.

Известны также нейтральные фторсульфаты $SbF_{5-n}(SO_3F)_n$; спектры ЯМР показали, что $SbF_2(SO_3F)_3$ в заметной степени диссоциирован в соответствии с уравнением [94]

$$SbF_2(SO_3F)_3 \rightleftarrows SbF_3(SO_3F)_2 + SO_3$$

В отсутствие растворителя из пятифтористой сурьмы и SO_3 был получен монофторсульфат $SbF_4(SO_3F)$ [95].

По мере увеличения концентрации пятифтористой сурьмы во фторсерной кислоте ее ионизация становится более высокой; это объясняют образованием димерных анионов:

$$2H[SbF_5(SO_3F)] \rightleftarrows (SbF_5)_2SO_3F^- + H_2SO_3F^+$$

Фториды бора(III), золота(III), тантала(V) и платины(IV) во фторсерной кислоте ведут себя как слабые кислоты

$$BF_3 + 3SO_3 + 2HFSO_3 \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + B(SO_3F)_4^-$$

но хлорная кислота не является электролитом, а перхлорат калия в результате сольволиза дает недиссоциирующую хлорную кислоту

$$KClO_4 + HSO_3F \rightleftarrows K^+ + SO_3F^- + HClO_4$$

Аналогичная картина обнаружена в дифторфосфорной кислоте [97], в которой фториды бора(III) и сурьмы(V) ведут себя подобно типичным кислотам [97]. Фторсерная кислота протонирует дифторфосфорную кислоту

$$HPO_2F_2 + HSO_3F \xrightarrow{H^+ \text{ (от } HSO_3F \text{ к } HPO_2F_2)} \rightleftarrows H_2PO_2F_2^+ + SO_3F^-$$

В хлорсерной кислоте [98] обнаружена ионизация карбониевых ионов

$$RCCl_3 + HSO_3Cl \rightleftarrows RCCl_2^+ + SO_3Cl^- + HCl$$

Хлорная кислота хороший растворитель для хлоридов. Треххлористый бор и пятихлористая сурьма проявляют кислотные свойства в соответствии с реакцией

$$BCl_3 + 5HSO_3Cl \rightleftarrows H_2SO_3Cl^+ + B(SO_3Cl)_4^- + 3HCl$$

С другой стороны, хлориды селена(IV), теллура(IV) и фосфора(V) ведут себя подобно основаниям

$$PCl_5 + HSO_3Cl \rightleftarrows PCl_4^+ + SO_3Cl^- + HCl$$

а хлорид мышьяка(III) в этом растворителе — неэлектролит.

Оксихлорид и двуокись селена, а также двуокись теллура в значительной степени ионизированы благодаря протонированию. Из хлорида титана(IV) образуется $TiCl_3(SO_3Cl)$

$$TiCl_4 + HSO_3Cl \rightarrow TiCl_3(SO_3Cl) + HCl$$

Фторсерная кислота была использована в качестве реакционной среды и фторирующего агента для получения различных фторидов, таких, как фтористый перманганил и фтористый перренил [99]

$$KMnO_4 + 2HSO_3F \rightarrow MnO_3F + KSO_3F + H_2SO_4$$

Аналогичным образом этот растворитель был использован для получения селенилфторида [100] SeO_2F_2 и пентафтортеллуровой кислоты [101] F_5TeOH, которую можно также получить из BaH_4TeO_4 и фторсерной кислоты.

Недавно реакцией замещения во фторсерной кислоте были получены безводные фторсульфаты двухвалентных Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Cd [102].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hyman H. H., Katz J. J.*, Chap. 2 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, London-New York, 1965.
2. *Briegleb G., Strohmeier W.*, Z. Elektrochem., **57**, 668 (1953).
3. *Strohmeier W., Briegleb G.*, Z. Elektrochem., **57**, 662 (1953).
4. *Franck E. U., Meyer F.*, Z. Elektrochem., **63**, 571 (1959).
5. *Atoji M., Lipscomb W. N.*, Acta Cryst., **7**, 173 (1954).
6. *Gutmann V.*, Svensk. Kem. Tidskr., **68**, 1 (1955).
7. *Gutmann V., Lindqvist I.*, Z. phys. Chem., **203**, 250 (1954).
8. *Runner M. E., Balog G., Kilpatrick M.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5138 (1956).
9. *Kilpatrick M., Lewis J. I.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5186 (1956).
10. *Hyman H. H., Lane T. I., O'Donnell T. A.*, 145th Meeting ACS, Abstracts p. 63 (1963).
11. *Roth W. A.*, Ann. Chim. Phys., **542**, 35 (1939).
12. *Jache A. W., Cady G. H.*, J. Phys. Chem., **56**, 1106 (1952).
13. *Clifford A. F., Sargent J.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4041 (1957).
14. *Rogers M. T., Speirs J. L., Panish M. B.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3288 (1956).
15. *Rogers M. T., Speirs J. L., Panish M. B.*, J. Phys. Chem., **61**, 366 (1956).
16. *Rogers M. T., Speirs J. L., Panish M. B., Thomson H. B.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 936 (1956).
17. *Kilpatrick M., Luborsky F.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5863 (1954).
18. *McCaulay D. A., Higley W. S., Lien A. P.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3009 (1956).
19. *McCaulay D. A., Lien A. P.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2013 (1951).
20. *McCaulay D. A., Lien A. P.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2495 (1957).
21. *Rutledge G. P., Jarry R. L., Davis W.*, Jr., J. Phys. Chem., **57**, 541 (1953).
22. *Muetterties E. L., Phillips W. D.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1084 (1959).
23. *Kilpatrick M., Luborsky F.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 577 (1953).
24. *Mackor E. L., Hofstra A., van de Waals J. H.*, Trans. Farad. Soc., **54**, 186 (1958).
25. *MacLean C., Mackor E. L.*, Disc. Faraday Soc., **34**, 165 (1962).
26. *Fredenhagen K., Cadenbach G.*, Z. phys. Chem., **A146**, 245 (1930).
27. *Fredenhagen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **242**, 23 (1939).
28. *Hyman H. H., Quarterman L. A.*, in Noble Gas Compounds, Ed. H. H. Hyman, p. 275, Univ. of Chicago Press 1963.
29. *Katz J. J.*, Archs. Biochem. Biophys., **61**, 293 (1954).
30. *Koch A. L., Lamont W. A., Katz J. J.*, Archs. Biochem. Biophys., **63**, 106 (1956).
31. *Kopple K. D., Katz J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6199 (1956).
32. *Peach M. E., Waddington T. C.*, Chap. 3 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, New York-London, 1965.
33. *Waddington T. C.*, Trans. Faraday Soc., **54**, 25 (1958).
34. *Waddington T. C.*, J. Chem. Soc., **1958**, 1708.
35. *Valleé R. E., McDaniel D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3412 (1962).
36. *Sharp D. W. A.*, J. Chem. Soc., **1958**, 2558.
37. *Chang S., Westrum E. F.*, Jr., J. Chem. Phys., **36**, 2571 (1962).

38. *Harmon K. M., Davis S.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4359 (1962).
39. *Waddington T. C., White J. A.*, Proc. Chem. Soc., 85 (1960).
40. *Salthouse J. A., Waddington T. C.*, J. Chem. Soc., **1966** (A), 1188.
41. *Waddington T. C., White J. A.*, J. Chem. Soc., **1963**, 2701.
42. *Klanberg F., Kohlschütter H. W.*, Z. Naturf., **16b**, 69 (1961).
43. *Peach M. E., Waddington T. C.*, J. Chem. Soc., **1961**, 1238.
44. *Peach M. E., Waddington T. C.*, J. Chem. Soc., **1962**, 600.
45. *Maas O., McIntosh D.*, J. Am. Chem. Soc., **35**, 535 (1913).
46. *McIntosh D.*, J. Am. Chem. Soc., **30**, 1097 (1908).
47. *Lange J., Berga J., Konopik N.*, Mh. Chem., **80**, 708 (1949).
48. *Jander G., Scholz G.*, Z. phys. Chem., **A192**, 163 (1943).
49. *Jander G., Grüttner B.*, Chem. Ber., **81**, 102 (1948).
50. *Jander G., Grüttner B.*, Chem. Ber., **81**, 114 (1948).
51. *Gillespie R. J., Robinson E. A.*, Chap. 4 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, New York-London, 1965.
52. *Gillespie R. J., Leisten J. A.*, Quart. Revs., **8**, 40 (1954).
53. *Gillespie R. J.*, Rev. Pure and Appl. Chem. (Australia), **9**, 1 (1959).
54. *Gillespie R. J., Robinson E. A.*, Advances of Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Ed. H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, **1**, 385 (1959); Acad. Press, New York.
55. *Sisler H. H.*, Chemistry in Non-Aqueous Solvents, Reinhold Publ. Corp., New York-London 1964.
56. *Pascard R.*, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **108**, 249 (1956).
57. *Kitt J. W., Lilley T. H.*, Chem. Comm., **323** (1967).
58. *Bass S. J., Gillespie R. J.*, J. Chem. Soc., **1960**, 814.
59. *Gillespie R. J.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2493.
60. *Gillespie R. J.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2516.
61. *Gillespie R. J., Oubridge J. V., Solomons C.*, J. Chem. Soc., **1956**, 1804.
62. *Hammett L. P., Lowenheim F. A.*, J. Am. Chem. Soc., **56** 2620 (1934).
63. *Bass S. J., Gillespie R. J., Oubridge J. V.*, J. Chem. Soc., **1960**, 837.
64. *Bass S. J., Gillespie R. J., Robinson E. A.*, J. Chem. Soc., **1960**, 821.
65. *Gillespie R. J., Wasif S.*, J. Chem. Soc., **1953**, 209.
66. *Gillespie R. J., Wasif S.*, J. Chem. Soc., **1953**, 215.
67. *Gillespie R. J., Wasif S.*, J. Chem. Soc., **1953**, 221.
68. *Flowers R. H., Gillespie R. J., Robinson E. A.*, Çanad. J. Chem., **58**, 1363 (1960).
69. *Hall S. K., Robinson E. A.*, Canad. J. Chem., **42**, 1113 (1964).
70. *Thompson A., Greenwood N. N.*, J. Chem. Soc., **1959**, 736.
71. *Gillespie R. J., Robinson E. A.*, Canad. J. Chem., **40**, 784 (1962).
72. *Schott G., Kibbel H. U.*, Z. anorg. allg. Chem., **314**, 104 (1962).
73. *Gillespie R. J., Robinson E. A.*, Canad. J. Chem., **40**, 1009 (1962).
74. *Flowers R. H., Gillespie R. J., Robinson E. A.*, Canad. J. Chem., **41**, 2464 (1963).
75. *Weinland R. F., Kuhl H.*, Z. anorg. allg. Chem., **54**, 244 (1907).
76. *Druce J. G. F.*, Chem. News, **128**, 33 (1924); C.A., **18**, 976.
77. *Royer J. L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 159 (1961).
78. *Dasent W. E., Waddington T. C.*, J. Chem. Soc., **1960**, 3350.
79. *Masson I.*, J. Chem. Soc., **1938**, 1708.
80. *Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., **1962**, 3653.
81. *Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., **1962**, 4821.
82. *Schilt A. A.*, J. Am. Chem. Soc., 85, 904 (1963).
83. *Baker W., Field F. B.*, J. Chem. Soc., **1932**, 86.
84. *Anderson H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 194 (1950).
85. *Jander G., Wendt H.*, Z. anorg. allg. Chem., **257**, 26 (1948).
86. *Jander G., Wendt H.*, Z. anorg. allg. Chem., **258**, 1 (1949).

87. *Wendt H.*, *Jander G.*, Z. anorg. allg. Chem., **259**, 1 (1949).
88. *Jander G.*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
89. *Greenwood N. N.*, *Thompson A.*, J. Chem. Soc., **1959**, 3485.
90. *Greenwood N. N.*, *Thompson A.*, Proc. Chem. Soc., **352** (1958).
91. *Greenwood N. N.*, *Thompson A.*, J. Chem. Soc., **1959**, 3493.
92. *Woolf A. A.*, J. Chem. Soc., **1955**, 433.
93. *Barr J.*, *Gillespie R. J.*, *Thompson R. C.*, Inorg. Chem., **3**, 1149 (1964).
94. *Thompson R. C.*, *Barr J.*, *Gillespie R. J.*, *Milne J. B.*, *Rothenbury R. A.*, Inorg. Chem., **4**, 1641 (1965).
95. *Gillespie R. J.*, *Milne J. B.*, *Thompson R. C.*, Inorg. Chem., **5**, 468 (1965).
96. *Robinson E. A.*, presented at the Int. Conf. on Non-Aqueous Solvent Chemistry, McMaster University, Hamilton/Ontario (Canada), 1967.
97. *Thompson R. C.*, presented at the Int. Conf. on Non-Aqueous Solvent Chemistry, McMaster University, Hamilton/Ontario (Canada), 1967.
98. *Malhotra C. H.*, presented at the Int. Conf. on Non-Aqueous Solvent Chemistry, McMaster University, Hamilton/Ontario (Canada), 1967.
99. *Engelbrecht A.*, *Grosse A. V.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2042 (1954).
100. *Engelbrecht A.*, *Stoll B.*, Z. anorg. allg. Chem., **292**, 20 (1957).
101. *Engelbrecht A.*, *Sladky F.*, Mh. Chem., **96**, 159 (1965).
102. *Woolf A. A.*, J. Chem. Soc., **1967**, (A), 355.

Глава V

Акцепторные растворители, не содержащие протонов

1. Ковалентные окиси

А. Жидкая двуокись серы

Свойства двуокиси серы в качестве растворителя изучены в самом начале XX в. [1—6] и описаны в нескольких обзорах [7—11].

Таблица 35

Некоторые физические свойства двуокиси серы

Температура плавления, °C	—95,5
Температура кипения, °C	—10,0
Плотность при —12°, $г \cdot см^{-3}$	1,46
Диэлектрическая проницаемость при 0°	15,4
Дипольный момент, *дебай*	1,62
Удельная электропроводность при —10°, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Энтальпия испарения, $ккал \cdot моль^{-1}$	5,96

Кроме многих соединений с ковалентной связью двуокись серы растворяет сульфиты металлов [7] (с образованием дисульфитов), а также галогениды тетраалкиламмония и щелочных металлов и до некоторой степени псевдогалогениды.

Известно несколько сольватов, которые двуокись серы образует с ковалентными акцепторными соединениями. Очевидно, это обусловлено тем, что двуокись серы обладает некоторыми донорными свойствами. В качестве примеров можно привести $F_3B \cdot SO_2$ [12], $Cl_5Sb \cdot SO_2$ [13], $Br_4Sn \cdot SO_2$, $(TiCl_4)_2SO_2$ [14], $Cl_4Zr \cdot SO_2$ [15], $Cl_3Al \cdot SO_2$ [16, 17]. Известно также, что в комплексных соединениях металлов класса б координация с SO_2 осуществляется через атом серы [18—20].

Акцепторные функции двуокиси серы проявляются в реакции с ионами OH^-

$$SO_2 + OH^- \rightleftarrows HSO_3^-$$

в сольватации сульфит-иона,

$$SO_3^{2-} + SO_2 \rightleftarrows S_2O_5^{2-}$$

Донор Акцептор

и в реакциях с аминами [21, 22] с образованием аддуктов

$$(C_2H_5)_3N + SO_2 \rightleftarrows (C_2H_5)_3N \cdot SO_2$$

Донор Акцептор

которым Яндер и Викерт [23] ошибочно приписали формулу $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}[SO_3]$. Аддукт с окисью триэтиламина имеет структуру [24]

$$\underset{\text{Донор}}{(C_2H_5)_3N} — \underset{\text{Акцептор}}{SO_2}$$

Акцепторными свойствами двуокиси серы обусловлено ее взаимодействие с многочисленными слабыми донорами, такими, как бензол и его производные [25], олефины [26, 17] и спирты, а также ионизация солей трифенилкарбония [10], которые не распадаются на ионы в донорных и в инертных растворителях

$$\underset{\text{Донор}}{(C_6H_5)_3CCl} + \underset{\text{Акцептор}}{SO_2} \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + SO_2Cl^-$$

Наличие аутоионизации в соответствии с уравнением

$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

было постулировано Яндером и сыграло большую роль, так как позволило установить многие новые реакции. Однако, очевидно, такая аутоионизация практически не обнаруживается. Тионилгалогениды, рассматриваемые как сольво-кислоты, образуют непроводящие растворы, в которых обмен с молекулами растворителя не происходит [28—36]. С другой стороны, с сульфитами наблюдается быстрый обмен, так как молекулы растворителя обладают акцепторными свойствами по отношению к сульфит-иону

$$SO_2 + SO_3^{2-} \rightleftarrows S_2O_5^{2-}$$

Обмен обнаружен также в системе триэтиламин — двуокись серы в присутствии тионилхлорида, при этом предполагается, что образуется промежуточное соединение такого строения

$$(C_2H_5)_3N(O)S\cdots(O, Cl)\cdots S(O)Cl$$

Реакцию

$$[(CH_3)_4N]_2SO_3 + SOCl_2 = 2(CH_3)_4NCl + 2SO_2$$

можно объяснить без предположения об аутоионизации жидкой двуокиси серы [11].

По-видимому, в акцепторных растворителях типа двуокиси серы должно легко осуществляться образование соединений, содержащих

комплексные анионы. Так, было установлено образование соединений K_3SbCl_6 и $KSbCl_6$ [37]. Реакции между нитрозил-, ацетил- и бензоилхлоридами и хлоридом сурьмы(V) в жидкой двуокиси серы приводят к образованию соответствующих хлоридных комплексов, а именно $NO[SbCl_6]$, $[CH_3CO]SbCl_6$ и $[C_6H_5CO][SbCl_6]$ [38—41], но последнее соединение, как недавно было установлено [42], имеет в твердом состоянии следующее строение:

$$C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}-SbCl_5$$

При использовании раствора нитрозилгексахлороантимоната посредством обменных реакций можно приготовить ряд других соединений нитрозония. Так, при добавлении тетраметиламмонийгексафторофосфата [43] осаждается $NOPF_6$; аналогично можно получить нитропруссид нитрозония $[NO]_2[Fe(NO)(CN)_5]$ [44, 45]. Имеются данные [34], указывающие на образование в жидкой двуокиси серы из ацетата калия и хлорида бора(III) тетрахлоробората калия.

Нитрозилфторид реагирует с двуокисью серы, при этом можно выделить соединение $SO_2 \cdot NOF$ [46]. Это соединение образует с фторидами соответствующие фторидные комплексы нитрозония, например фтороборат или фторосиликат [47]. Хлорид бора(III) превращается при этом во фторид бора(III) [41]:

$$BCl_3 + 3SO_2 \cdot NOF = BF_3 + 3NOCl + 3SO_2$$

а хлориды фосфора, мышьяка и сурьмы образуют нитрозониевые соли гексафторокислот, например:

$$AsCl_3 + 6SO_2 \cdot NOF = NOAsF_6 + 2NO + 3NOCl + 6SO_2$$

С серным ангидридом образуется фторосульфат нитрозония $NO(SO_3F)$ [47].

Другим примером проявления акцепторных свойств двуокиси серы может служить образование фторосульфинатов щелочных металлов MSO_2F, которые получают из растворов фторидов щелочных металлов в жидкой двуокиси серы [48, 49]

$$\underset{\text{Донор}}{KF} + \underset{\text{Акцептор}}{SO_2} \rightleftarrows K^+SO_2F^-$$

Эти соединения изоморфны соответствующим изостерным хлоратам [50] и, как было показано, превращают хлориды или оксихлориды типа тионилхлорида или хлорида мышьяка(III) в соответствующие фториды [50].

Кроме того, по-видимому, образуются комплексные иодиды кадмия и ртути [5]. Вполне возможно, что двуокись серы окажется благоприятной средой для синтеза ряда бромидных и иодидных комплек-

сов, которые не образуются в водных растворах. Однако при этом необходимо исключить следы влаги, которая в присутствии ионов иода может способствовать нежелательной окислительно-восстановительной реакции [10]. По-видимому, двуокись серы в качестве растворителя предоставляет большие возможности для приготовления различных неорганических комплексных соединений.

Для приготовления оксигалогенидов [7, 8, 51, 52] используют различные реакции сольволиза

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow POCl_3 + SOCl_2$$
$$PBr_5 + SO_2 \rightarrow POBr_3 + SOCl_2$$
$$NbCl_5 + SO_2 \rightarrow NbOCl_3 + SOCl_2$$
$$WCl_6 + SO_2 \rightarrow WOCl_4 + SOCl_2$$
$$2UCl_5 + 2SO_2 \rightarrow UO_2Cl_2 + UCl_4 + 2SOCl_2$$
$$MoCl_5 + SO_2 \rightarrow MoOCl_3 + SOCl_2$$
$$WBr_5 + SO_2 \rightarrow WOBr_4 + \text{побочные продукты}$$

Последняя реакция уникальна, так как здесь происходит повышение степени окисления металла.

Легко можно выполнить следующие обменные реакции:

$$Cs_2SO_3 + SOCl_2 \rightarrow 2CsCl + 2SO_2$$
$$2Ag(CH_3COO) + SOCl_2 \rightarrow 2AgCl + SO(CH_3COO)_2$$
$$2NH_4(CH_3COO) + SOCl_2 \rightarrow 2NH_4Cl + SO(CH_3COO)_2$$
$$2NH_4SCN + SOCl_2 \rightarrow 2NH_4Cl + SO(SCN)_2$$

Тионилтиоцианат в жидкой двуокиси серы, по-видимому, существует только в разбавленных растворах [53] при —15°, а при увеличении концентрации раствора полимеризуется в аморфный полициан. Раствор тионилтиоцианата [53] взаимодействует с сульфитом калия, образуя тиоцианат калия

$$K_2SO_3 + SO(SCN)_2 = 2KSCN + 2SO_2$$

Другие реакции замещения [37, 54—56] рассматриваются как «амфотерные реакции»:

$$2AlCl_3 + 3[(CH_3)_4N]_2SO_3 = Al_2(SO_3)_3 + 6(CH_3)_4NCl$$
$$Al_2(SO_3)_3 + 3[(CH_3)_4N]_2SO_3 = 2[(CH_3)_4N]_3Al(SO_3)_3$$

При добавлении тионилхлорида сульфито-комплекс разрушается и осаждается нерастворимый сульфит алюминия

$$2[(CH_3)_4N]_3Al(SO_3)_3 + 3SOCl_2 = Al_2(SO_3)_3 + 6(CH_3)_4NCl + 6SO_2$$

Реакцию

$$2KBr + SOCl_2 = 2KCl + SOBr_2$$

можно использовать для получения тионилбромида [7].

Описание многих других реакций в жидкой двуокиси серы, например окислительно-восстановительные реакции, сульфирование ароматических соединений и реакции Фриделя — Крафтса, можно найти в нашем обзоре [57].

Б. *Жидкая четырехокись азота*

Таблица 36

Некоторые физические свойства четырехокиси азота

Температура плавления, °C	—12,3
Температура кипения, °C	21,3
Плотность при 0°, $г \cdot см^{-3}$	1,49
Диэлектрическая проницаемость при 0°	2,42
Удельная электропроводность при 17°, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$2 \cdot 10^{-13}$

Будучи акцепторным растворителем, четырехокись азота образует молекулярные продукты присоединения с разными донорами. Амины типа триэтиламина, пиридина и хинолина образуют кристаллические соединения, по-видимому, ионного характера [58], однако пространственно затрудненные комплексы не образуются. Так, 2,6-лутидин и 2-метилхинолин не образуют аддуктов с четырехокисью азота.

Эфиры (диоксан, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир) и другие O-содержащие донорные соединения, такие, как диметилсульфоксид, кетоны и нитрилы, образуют соединения с молекулярной структурой. Предположили, что в твердом состоянии они имеют частично ионный характер [59].

С бензолом, мезитиленом и нитробензолом образуются слабые молекулярные аддукты [59, 60]. По отношению к сильным акцепторам четырехокись азота может вести себя как слабый донор, как это видно из ее реакции с фторидом бора(III), в результате которой образуется

$$NO_2^+ \left[N \begin{matrix} \diagup OBF_3 \\ \diagdown OBF_3 \end{matrix} \right]^-$$

Считают, что в чистом жидком растворителе происходит аутоионизация по уравнению [61, 62]

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

с ионным произведением менее 10^{-25}.

Соответствующие соединения нитрозония будут вести себя как сольво-кислоты, а нитраты — как сольво-основания. Реакцию

$$\underset{\text{Сольво-кислота}}{NOCl} + \underset{\text{Сольво-основание}}{AgNO_3} \rightleftarrows AgCl + N_2O_4$$

можно рассматривать как реакцию нейтрализации.

Несмотря на то что молекула четырехокиси азота симметрична

$$\begin{matrix} O & & & & O \\ & \rangle N - N \langle & \\ O & & & & O \end{matrix}$$

тем не менее она реагирует как нитрат нитрозония $[NO^+][NO_3^-]$.

Четырехокись азота — плохой растворитель для ионных соединений. Ковалентные соединения в ней часто растворимы, так как они обладают донорными свойствами и могут реагировать с растворителем.

В четырехокиси азота претерпевают сольволиз различные соединения, образуя при этом соответствующие нитраты [49, 54]:

$$KCl + N_2O_4 \rightleftarrows NOCl + KNO_3$$

$$Mg(ClO_4)_2 + 2N_2O_4 \rightleftarrows Mg(NO_3)_2 + 2NOClO_4$$

$$Li_2CO_3 + 2N_2O_4 \rightleftarrows 2LiNO_3 + N_2O_3 + CO_2$$

Многие металлы растворяются в жидкой четырехокиси азота с выделением закиси азота и образованием соответствующего нитрата металла [62—65]

$$Na + N_2O_4 \longrightarrow NO\uparrow + NaNO_3$$

Реакционная способность жидкой четырехокиси азота по отношению к металлам возрастает при добавлении нитрозилхлорида, который в этой системе рассматривается как сольво-кислота. Таким образом легко растворяются цинк, железо и олово (M)

$$M + 2NOCl \xrightarrow{N_2O_4\ (\text{жидк})} MCl_2 + 2NO\uparrow$$

Известно, что такие нерастворимые в воде металлы, как алюминий или цинк, могут растворяться в водных щелочных растворах. Подобно этому, растворению цинка в жидкой четырехокиси азота будет способствовать присутствие азотнокислого диэтиламмония

$$Zn + n[(C_2H_5)_2NH_2]NO_3 + 2nN_2O_4 \longrightarrow [(C_2H_5)_2NH_2]_n[Zn(NO_3)_{n+2}] + 2NO$$

Комплексные нитраты можно получить по такой схеме:

$$R_4NCl + 4N_2O_4 + FeCl_3 \longrightarrow R_4N[Fe(NO_3)_4] + 4NOCl$$

Скорости взаимодействия меди, цинка и урана с четырехокисью азота значительно возрастают в присутствии ацетонитрила [66, 67]. Реакции такого типа приводят к образованию комплексов ацетонитрила и соответствующего нитрата, которые при вакуумировании или при нагревании могут терять координированный ацетонитрил.

Такие смешанные системы, содержащие донорный и акцепторный растворители, могут, как растворители, обладать необычными свойствами, поэтому подобные системы необходимо исследовать более подробно.

2. Ковалентные фториды

Для приготовления фторидных комплексов в качестве растворителей можно использовать различные ковалентные фториды, такие, как жидкий фтористый водород, фторид брома(III), фторид хлора(III) фторид иода(V), фторид мышьяка(III) и даже пентафториды ванадия, ниобия и тантала. В жидком состоянии все они, по-видимому, ассоциированы посредством фторидных связей, расщепление этих связей может приводить к переносу иона фтора между молекулами растворителя (аутофторидолиз) [68, 69]

$$2HF + HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^- \quad (F^- \text{ transfer})$$

$$BrF_3 + BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$$

$$ClF_3 + ClF_3 \rightleftarrows ClF_2^+ + ClF_4^-$$

$$IF_5 + IF_5 \rightleftarrows IF_4^+ + IF_6^-$$

$$AsF_3 + AsF_3 \rightleftarrows AsF_2^+ + AsF_4^-$$

$$VF_5 + VF_5 \rightleftarrows VF_4^+ + VF_6^-$$

$$NbF_5 + NbF_5 \rightleftarrows NbF_4^+ + NbF_6^-$$

$$TaF_5 + TaF_5 \rightleftarrows TaF_4^+ + TaF_6^-$$

А. Фториды брома(III) и хлора(III)

Фторид брома(III) при комнатной температуре — бледно-желтая жидкость, а для того, чтобы получить при атмосферном давлении жидкий фторид хлора(III), его нужно охладить ниже 12°. Оба вещества очень реакционноспособны и взрываются в присутствии воды и большинства органических веществ. Они реагируют с асбестом с разогреванием, но с ними можно работать в кварцевой аппаратуре, так как реакция с этой формой кремнезема протекает медленно. Имеется несколько обзорных работ [69—74].

Молекулы ClF_3 и BrF_3 имеют Т-образную форму (как часть тригональной бипирамиды) и, по-видимому, в жидком состоянии связаны фторными мостиками

```
    F        F
    |        |
F—Br ... F—Br ...
    |        |
    F        F
```

Таблица 37

Некоторые физические свойства BrF_3 и ClF_3

Свойство	ClF_3	BrF_3
Температура плавления, °C	—83,0	9,0
Температура кипения, °C	12,0	126,0
Плотность, *г·см⁻³*	1,84 (12°)	2,80 (25°)
Диэлектрическая проницаемость	4,6 (12°)	
Удельная электропроводность, *ом⁻¹·см⁻¹*	$6\cdot10^{-9}$ (0°)	$8\cdot10^{-3}$ (25°)
Теплота испарения, *ккал·моль⁻¹*	6,6	10,2
Вязкость, *спуаз*	0,48 (12°)	2,22 (25°)

Анализ данных, полученных из спектров ЯМР, позволяет предположить, что трехфтористый хлор в жидком состоянии находится в равновесии с димерной формой [75]

```
F      F       F
 \   /  ·.   /
  Cl       Cl
 /  ·.   /   \
F      F       F
```

Структура такого типа известна для хлорида иода(III), описанного в первом приближении как ионное соединение, в котором на основании различий в наблюдаемых длинах связей [76] предположен резонанс между двумя формами:

$$[ICl_2]^+[ICl_4]^- \leftrightarrow [ICl_4]^-[ICl_2]^+$$

Образование ионов $[BrF_2]^+$ и $[BrF_4]^-$ также можно объяснить исходя из предположения о наличии в жидких растворителях фторных мостиков.

Установлено существование ионов BrF_4^- и ClF_4^- и показано, что они имеют плоскую структуру [77]. По-видимому, соединения $NaBrF_4$, $KBrF_4$, $AgBrF_4$ и $Ba(BrF_4)_2$ [78] также имеют ионное строение, как это было принято для соединений $KClF_4$, $RbClF_4$ и $Ca(ClF_4)_2$. Последние можно получить из соответствующих фторидов и фторида хлора(III) [79] или фторированием хлоридов щелочных металлов [79]; формулы, приписанные этим соединениям Боде и Клеспером [80], неправильны.

Было предположено, что в ряде соединений, образованных из молекул растворителя и различных акцепторных фторидов, например фторида Sb(V), присутствуют катионы. По аналогии со структурой $ICl_3\cdot SbCl_5$, которая содержит хлорные мостики и дискрет-

ные группы ICl_2

предполагается, что в соединениях с группой BrF_2 присутствуют фторные мостики. К соединениям такого типа относятся BrF_2SbF_6, $(BrF_2)_2SnF_6$ [82], BrF_2BiF_6, BrF_2NbF_6, BrF_2TaF_6 [83], $(BrF_2)_2OsF_6$ [84], BrF_2AuF_4 [85], и BrF_2SO_3F [86], которые в жидком фториде брома(III) хорошо проводят электрический ток. Аналогично соединения ClF_2SbF_6 [87] и ClF_2BF_4 [88] образуют проводящие растворы в жидком фториде хлора(III).

Растворимость фторидов во фториде брома(III) аналогична их растворимости в жидком фтористом водороде, но об их растворимости в жидком фториде хлора(III) имеется мало данных. Фториды щелочных металлов легко растворяются с образованием сольватированных анионов, фториды щелочноземельных металлов имеют более ограниченную растворимость за исключением фторида бария. Большинство других ионных фторидов почти нерастворимы или нерастворимы, так как для сольватации ионов металла требуется донорный растворитель. С другой стороны, ковалентные фториды средне или даже хорошо растворимы и часто образуют проводящие растворы [78, 89]. Несколько фторидов, в которых металл имеет низкую степень окисления, под действием фторидов брома(III) или хлора(III) превращаются в соответствующие высшие фториды.

Фториды щелочных, щелочноземельных металлов и серебра, а также нитрозил- и нитрилфториды ведут себя подобно основаниям, так как молекулы растворителя присоединяют образующиеся в их растворах ионы фтора

$$\overset{F^-}{KF + BrF_3} \rightleftarrows K^+BrF_4^-$$

$$KF + ClF_3 \rightleftarrows K^+ClF_4^-$$

Донор Акцептор

Фториды других элементов могут отнимать ионы фтора, и поэтому их можно рассматривать в жидких фторидах галогенов как кислоты

$$BrF_3SbF_5 \rightleftarrows BrF_2^+ + SbF_6^-$$

Подобно кислотам ведут себя во фториде брома(III) также фториды бора, золота(III), кремния, германия, олова(IV), титана(IV), фосфора(V), мышьяка(V), висмута(V), ванадия(V), ниобия(V), тантала(V), рутения(V), платины(V), а также фтористый водород и серный

ангидрид

$$BrF_3 + HF \rightleftarrows BrF_2^+ + HF_2^-$$

(стрелка F^- от BrF_3 к HF)

$$BrF_3 + SO_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + SO_3F^-$$

В реакциях нейтрализации образуются комплексные фториды [82, 90]

$$BrF_2SbF_6 + AgBrF_4 \rightleftarrows AgSbF_6 + 2BrF_3$$

$$VF_5 + KBrF_4 \rightleftarrows KVF_6 + BrF_3$$

Фторид брома(III) фторирует все, что растворяется в нем. В нем превращаются во фториды многочисленные окиси, галогенидные соединения и соли оксикислот. Карбонаты, нитраты и иодаты обычно полностью превращаются во фториды, в то время как некоторые окислы металлов, такие, как BeO, MgO, ZnO или Al_2O_3, только частично фторируются жидким фторидом брома(III). Ванадат натрия образует смесь тетрафторооксиванадата и гексафторованадата [91], бихроматы калия и серебра образуют $KCrOF_4$ и $AgCrOF_4$ соответственно [91]. Перманганат калия превращается в $KMnF_5$, метафосфат калия в гексафторофосфат, а борат натрия в тетрафтороборат [92].

Большинство металлов бурно реагирует с фторидами брома(III) и хлора(III). В качестве примеров можно указать реакции с калием, серебром, барием, оловом, ванадием, ниобием, танталом, молибденом и вольфрамом

$$3Ag + 4BrF_3 \longrightarrow 3AgBrF_4 + {}^1/_2Br_2$$

$$3V + 5BrF_3 \longrightarrow 3VF_5 + {}^5/_2Br$$

Комплексные фториды легко можно приготовить, если использовать фторирующие и ионизирующие свойства фторида брома(III). Для этого смешивают соединения, которые при фторировании могут образовать кислотные и основные фториды, и проводят реакцию в избытке фторида брома(III). Так, для получения гексафторосурьмянокислого калия используют смесь эквивалентных количеств хлорида калия и фторида сурьмы(III), в то время как при обработке фторидом брома(III) эквимолярной смеси серебра и золота образуется нерастворимый $AgAuF_4$ [85]. Таким способом были приготовлены (рис. 9) гексафторованадаты [90], гексафторорутенаты [93], пентафтороманганаты, комплексные оксифториды рения [94] и ряд производных нитрозония и нитрония.

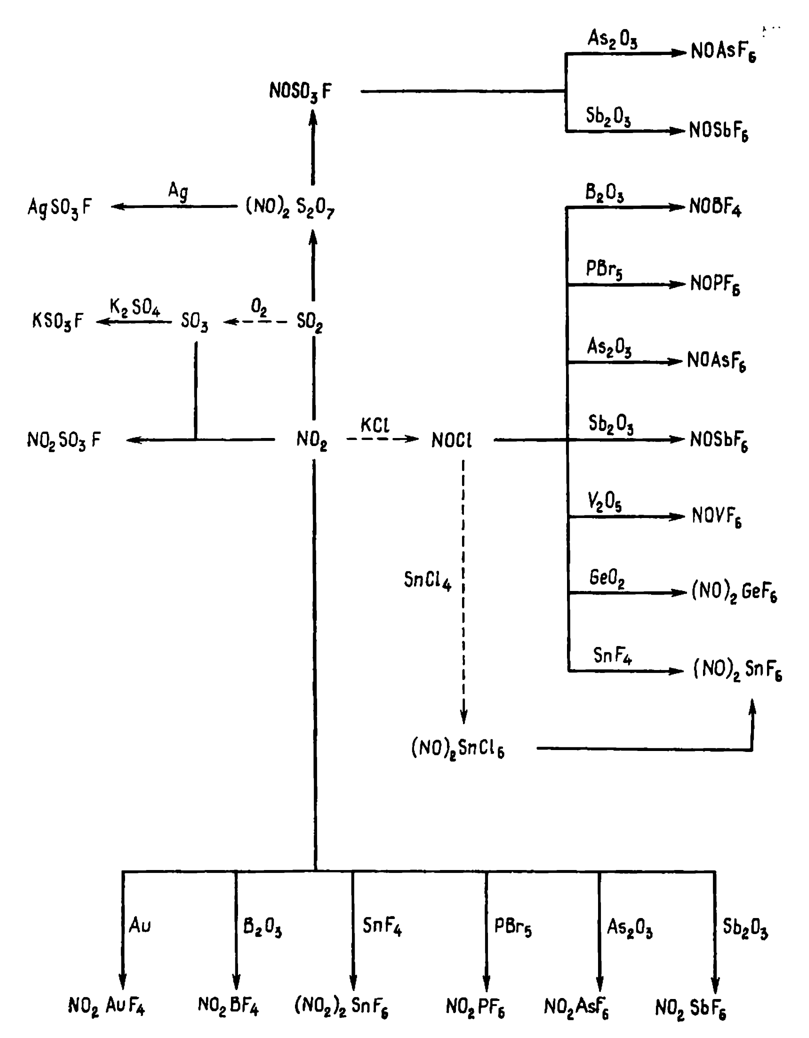


Рис. 9. Схематическое представление некоторых реакций в жидком BrF_3.

Обменные реакции во фториде брома(III) иллюстрируются следующими уравнениями:

$$NOSO_3F + AgBrF_4 \rightleftarrows NOBrF_4 + AgSO_3F$$

$$KSO_3F + BrF_2SbF_6 \rightleftarrows BrF_2SO_3F + KSbF_6$$

$$NOSO_3F + BrF_2AsF_6 \rightleftarrows BrF_2SO_3F + NOAsF_6$$

Таблица 38

Примеры образования фторидных комплексов в жидком фториде брома(III)

Реагенты для		Продукт реакции
основного раствора	кислотного раствора	
AgCl	Sb_2O_3	$AgSbF_6$
Ag	Au	$AgAuF_4$
$BaCl_2$	VCl_3	$Ba(VF_6)_2$
Ag	VCl_3	$AgVF_6$
NOCl	V_2O_5	$NOVF_6$
$CaCl_2$	Nb	$Ca(NbF_6)_2$
RbBr	Ta	$RbTaF_6$
NaCl	B_2O_3	$NaBF_4$
NOCl	GeO_2	$(NO_2)GeF_6$
NOCl	PBr_5	$NOPF_6$
KCl	$SiCl_4$	K_2SiF_6
NOCl	Au	$NOAuF_4$
AgBr	As_2O_3	$AgAsF_6$
NO_2	As_2O_3	NO_2AsF_6
KBr	$PtBr_4$	K_2PtF_6
KBr	Ru	$KRuF_6$
NO_2	SO_3	NO_2SO_3F
KCl	$Mn(IO_3)_2$	$KMnF_5$
AgCl	Cr_2O_3	$AgCrOF_4$

Б. Фторид иода(V)

Фторид иода(V)— слабый фторирующий агент. В качестве растворителя его используют для приготовления некоторых фторидных комплексов [95—101], хотя он растворяет гораздо меньшее число соединений, чем фторид брома(III).

Таблица 39

Некоторые физические свойства фторида иода(V)

Температура плавления, °C	9,4
Температура кипения, °C	100,5
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	9,8
Постоянная Трутона, *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$ . . .	27,3
Диэлектрическая проницаемость при 35° . .	36,2
Удельная электропроводность, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$ . .	$5 \cdot 10^{-6}$
Вязкость при 25°, *спуаз*	2,19

Фторид иода в жидком состоянии сильно ассоциирован, и в чистой жидкости непрерывно происходит фторидный обмен. Диэлектрическая проницаемость этого растворителя довольно высока. Он способен присоединять ионы фтора, давая ионы IF_6^-, которые, по-видимому, образуются в чистой жидкости также в результате аутоионизации

$$2IF_5 \rightleftarrows IF_4^+ + IF_6^-$$

Твердых доказательств осуществления аутоионизации пока нет, однако эта схема создает основу, на которой можно выполнить полезные исследования. Соединениям состава $ISbF_{10}$ и KIF_6 можно приписать структуры $IF_4^+SbF_6^-$ и $K^+IF_6^-$ соответственно; они могут взаимодействовать в жидком фториде иода(V) по уравнению

$$KIF_6 + IF_4SbF_6 \rightleftarrows KSbF_6 + 2IF_5$$

Соединение KIF_6 было получено действием фторида иода(V) на нитрат [102] или иодид калия [96]. Фторидный обмен наблюдается также в растворах фтористого водорода во фториде иода(V) [97].

Во фториде иода(V) иод образует синие растворы, которые содержат несвязанный ион I_3^+ [103]

$$6IF_5 + 7I_2 \rightleftarrows 5I_3^+ + 5IF_6^-$$

Синие растворы образуются также при растворении I_2O_4 и IF_5. Акцепторные свойства фторида иода(V), кроме того, проявляются в образовании аддукта с диоксаном [104].

В. Фторид мышьяка(III)

Фторид мышьяка(III) в качестве растворителя по своим свойствам подобен фториду иода(V). Ассоциация в жидком состоянии, по-видимому, обусловлена наличием фторных мостиков. Анализ данных, полученных из спектров ЯМР [105], позволяет заключить, что в нем происходит фторидный обмен. Было предположено, что в чистой жидкости сохраняется равновесие аутоионизации [106], обусловленное переносом иона фтора (аутофторидолиз) [68, 69]

$$\underset{\text{Основание I}}{AsF_3} \xrightarrow{F^-} \underset{\text{Кислота II}}{AsF_3} \rightleftarrows \underset{\text{Кислота I}}{AsF_2^+} + \underset{\text{Основание II}}{AsF_4^-}$$

который можно легко объяснить, допустив, что жидкость имеет следующее строение:

$$\cdots As(F)(F)(F^{\ominus}) - F \cdots As(F)(F)(F^{\ominus}) - F \cdots$$

Таблица 40

Некоторые физические свойства фторида мышьяка(III)

Температура плавления, °С	—8,5
Температура кипения, °С	57,8
Дипольный момент при 20°, *дебай*	2,6
Вязкость при 8°, *спуаз*	1,17
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	8,57

Фторид мышьяка(III) сольватирует анионы, например ионы фтора с образованием $[AsF_4]^-$, некоторые ковалентные соединения [107], но не сольватирует фториды щелочных металлов. Ион AsF_4^- изоэлектронен фториду селена(IV), который имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды. Ионные соединения обычно нерастворимы в фториде мышьяка(III). Другие галогенидные соединения, такие, как хлориды P(III) и P(V), $SiCl_4$, NOCl и WCl_6, в нем фторируются.

Описаны реакции нейтрализации такого типа:

$$K^+AsF_4^- + AsF_2^+SbF_6^- \rightleftarrows KSbF_6 + 2AsF_3$$

Ион AsF_2^+ в растворе стабилизируется благодаря образованию мостиковой структуры, включающей молекулы растворителя, но в кристаллах он до сих пор не обнаружен. Для растворов фторида сурьмы(V) предложены различные структуры с фторными мостиками [105], например:

Фторид мышьяка(III) взаимодействует с хлором, образуя $[AsCl_4][AsF_6]$ [108], но для того, чтобы реакция протекала спокойно, необходимо добавить небольшое количество воды [109].

Фторид мышьяка(III)—хороший фторирующий агент для хлоридов неметаллов, но эти реакции иногда не доходят до конца. Хлорид сурьмы(V) превращается в $SbCl_4^+F^-$ [110]; хлорид фосфора(V) при обработке фторидом мышьяка(III) образует соединение $[PCl_4][PF_6]$, хлорид ниобия(V) — $NbCl_4F$ [111].

$$[PCl_4][PCl_6] + 2AsF_3 \rightarrow [PCl_4][PF_6] + 2AsCl_3$$

3. Ковалентные хлориды

Некоторые ковалентные хлоридные соединения с акцепторными свойствами, такие, как расплавленный монохлорид иода [112, 113]. хлорид мышьяка(III) [114] и хлорид сурьмы(III) [115—117], служат подходящими растворителями для получения различных хлоридных комплексов. В эту группу растворителей можно включить также хлористый водород [118, 119]; его свойства в качестве протолитического акцепторного растворителя уже обсуждались в гл. IV.

Было сделано предположение, что в чистых жидкостях устанавливается равновесие аутоионизации. Хотя Дэвис и Боган показали, что в расплавленном хлориде сурьмы(III) *аутоионизация* обусловлена главным образом наличием небольших количеств примесей, их результаты, по крайней мере частично, еще согласуются с такими уравнениями, которые можно рассматривать как реакции переноса иона хлора между молекулами растворителя [68, 69]:

$$\overset{Cl^-}{\overbrace{ICl + ICl}} \rightleftarrows I^+ + ICl_2^-$$
$$AsCl_3 + AsCl_3 \rightleftarrows AsCl_2^+ + AsCl_4^-$$
$$SbCl_3 + SbCl_3 \rightleftarrows SbCl_2^+ + SbCl_4^-$$
$$2HCl + HCl \rightleftarrows H_2Cl^+ + HCl_2^-$$

Донор иона Cl^- (Основание I) — Акцептор иона Cl^- (Кислота II) — (Кислота I) — (Основание II)

О свойствах этих соединений имеется несколько обзорных статей [57, 121—124]. Несмотря на то что молекулы этих растворителей полярны, они практически не сольватируют катионы металлов [125], но благодаря своим акцепторным свойствам легко сольватируют ионы хлора. Установлено, что происходит полный обмен между ионами хлора соединения $(C_2H_5)_4NCl$ и хлоридом мышьяка(III), что согласуется с существованием ионов $AsCl_4^-$ [26].

Известно, что различные соединения, такие, например, как $K^+ICl_2^-$, в кристаллическом состоянии содержат ион $[ICl_2]^-$, который имеет линейное строение. Подобным же образом тетрахлороарсенаты

Таблица 41

Некоторые физические свойства монохлорида иода, хлорида мышьяка(III) и хлорида сурьмы(III)

Свойство	ICl	$AsCl_3$	$SbCl_3$
Температура плавления, °C	27,2	—18,0	73,0
Температура кипения, °C	100	100	221
Плотность, *г·см*$^{-3}$ . . .	3,13 (45°)	2,16 (20°)	2,44 (78°)
Диэлектрическая проницаемость	—	12,4 (21°)	33,2 (78°)
Удельная электропроводность, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$. .	$4\cdot10^{-3}$ (35°)	$1\cdot10^{-7}$ (21°)	$8\cdot10^{-7}$ (98°)
Вязкость, *спуаз*	4,19 (28°)	1,22 (20°)	3,3 (95°)

можно получить из жидкого хлорида мышьяка(III), растворенного в тетраалкиламмонийхлориде. Ион $AsCl_4^-$ изоэлектронен хлориду селена(IV), который имеет искаженную бипирамидальную структуру. Известны также соединения состава $(C_2H_5)_4NCl\cdot2AsCl_3$ и $(C_2H_5)_4NCl\cdot3AsCl_3$ [127]. В последнем соединении две молекулы хлорида мышьяка(III) тесно связаны между собой и теряются при нагревании до 100° под давлением 9 *мм рт. ст.* Из фазовой диаграммы получены данные, подтверждающие существование соединения $(C_2H_5)_4NCl\cdot5AsCl_3$ [128]. Известны многочисленные сольваты с хлоридом сурьмы(III), например M^ISbCl_4, $M^I_2SbCl_5$, $M^ISb_2Cl_7$, $M^I_3Sb_2Cl_9$ (M^I = Li, K, NH_4, Rb или Cs); $M^{II}[SbCl_4]_2$, $M^{II}SbCl_5$ (M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr или Ba). Есть сведения о том, что хлорид сурьмы(III) образует много других продуктов присоединения [124].

Электропроводность чистых жидких растворителей — монохлорида иода(I) [113, 129], хлорида мышьяка(III) [130] и хлорида сурьмы(III) [115] — значительно увеличивается при растворении в них соответствующих сольватов или хлоридов щелочных металлов. В таких растворах образуются анионы растворителя, который, таким образом, имеет основной характер. Такие же частицы обычно образуются при растворении в сооответствующих растворителях хлорида фосфора(V) [112, 131—134], при этом фосфор приобретает тетраэдрическую координацию:

$$PCl_5 + ICl \rightleftarrows PCl_4^+ + ICl_2^- \quad \text{или}$$

$$PCl_4ICl_2 \rightleftarrows PCl_4^+ + ICl_2^-$$

$$PCl_5 + AsCl_3 \rightleftarrows PCl_4^+ + AsCl_4^- \quad \text{или}$$

$$(PCl_5)_2(AsCl_3)_5 \rightleftarrows 2PCl_4^+ + 2AsCl_4^- + 3AsCl_3$$

$$PCl_5 + HCl \rightleftarrows PCl_4^+ + HCl_2^-$$

С другой стороны, фторид фосфора(V) в растворе фторида брома(III) образует гексафторофосфат-ион. Таким образом, хлорид фосфора(V) является сольво-основанием [113, 134], так же как азотистые основания, такие, как пиридин, триметилфосфин и триэтиламин [135, 136], что еще раз подтверждает акцепторные свойства молекул растворителя.

Трифенилхлорметан, который, как известно, в акцепторных растворителях распадается на ионы, ведет себя подобно сольвооснованию, отдавая ионы хлора молекулам растворителя

$$(C_6H_5)_3CCl + AsCl_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+AsCl_4^-$$

Аналогично ведет себя нитрозилхлорид [137]

$$NOCl + AsCl_3 \rightleftarrows NO^+ + AsCl_4^-$$

Высокая электропроводность растворов хлоридов щелочных металлов в расплавленном монохлориде иода заставляет предположить, что ионы хлора обладают аномально высокой подвижностью. Измерение чисел переноса показало, что подобное явление наблюдается в хлориде мышьяка(III) [69] и хлориде сурьмы(III) [138]. Очевидно, действует цепной механизм электропроводности с участием ионов хлора.

Активность иона хлора в растворах можно представить значением p_{Cl^-} [68, 69]

$$p_{Cl^-} \equiv -\log a_{Cl^-}$$

Точные измерения невозможны вследствие того, что не удается приготовить действительно обратимые электроды. Однако в растворах безводного хлорида мышьяка(III) потенциометрическое титрование было успешно проведено с использованием серебряного и хлорсеребряного электродов [139].

Было найдено, что различные акцепторные соединения проявляют кислотные свойства, но они при этом не сольватируются и их растворы плохо проводят электрический ток. Слабые кислотные свойства проявляют следующие соединения: хлорид алюминия, хлорид железа(III), хлорид олова(V), хлорид титана(IV) [113, 114], хлорид ванадия(IV) [140], хлорид теллура(IV) [141] и хлорид сурьмы(V) [113, 114].

Реакции нейтрализации приводят к образованию хлоридных комплексов

$$SbCl_5 + ICl_2^- \rightleftarrows SbCl_6^- + ICl$$

$$SbCl_5 + AsCl_4^- \rightleftarrows SbCl_6^- + AsCl_3$$

$$SbCl_5 + SbCl_4^- \rightleftarrows SbCl_6^- + SbCl_3$$

Результаты кондуктометрического титрования показали, что в расплавленном монохлориде иода [113] и в жидком хлориде мышья-

ка(III) [114, 141] образование гексахлоростаннатов, гексахлоротеллуратов и гексахлоротитанатов осуществляется в две стадии. При молярном соотношении основного и акцепторного хлоридов 1 : 1 достигается максимальная электропроводность раствора, при дальнейшем добавлении иона хлора (донора) образуется нерастворимый гексахлорометаллат и электропроводность проходит через минимум. Было постулировано образование *кислотной соли*, однако убедительных доказательств пока не имеется.

$$[R_4N]^+[AsCl_4]^- + TiCl_4 \rightleftarrows [R_4N][AsCl_2][TiCl_6]$$

$$[R_4N][AsCl_2][TiCl_6] + [R_4N]^+[AsCl_4]^- \rightleftarrows [R_4N]_2[TiCl_6] + 2AsCl_3$$

Окислительно-восстановительные реакции в монохлориде иода с участием свободного хлора приводят к образованию хлорида иода(III), который, по-видимому, в этой среде ведет себя как слабое основание

$$ICl + Cl_2 \rightleftarrows ICl_3$$

$$ICl_3 + ICl \rightleftarrows ICl_2^+ + ICl_2^-$$

При пропускании хлора через раствор хлорида мышьяка(III), содержащий акцепторный хлорид, образуется комплексное соединение неизвестного хлорида мышьяка(V), которое, как предполагают, содержит частицы $[AsCl_4]^+$ [142, 143]

$$AsCl_3 + Cl_2 + SbCl_5 \rightleftarrows [AsCl_4][SbCl_6]$$

$$AsCl_3 + Cl_2 + FeCl_3 \rightleftarrows [AsCl_4][FeCl_4]$$

$$AsCl_3 + Cl_2 + AlCl_3 \rightleftarrows [AsCl_4][AlCl_4]$$

Существование частиц $[AsCl_4]^+$ предполагают также в соединении $[AsCl_4][AsF_6]$ [144]. Это интересное соединение, которое слегка растворимо в жидком хлориде мышьяка(III) и хорошо растворимо в жидком фториде мышьяка(III), образуется при пропускании хлора через жидкий фторид мышьяка(III) при 0°:

$$2AsF_3 + 2Cl_2 \rightleftarrows [AsCl_4][AsF_6]$$

Соединение $[PCl_4][PCl_5Br]$ образуется при взаимодействии хлорида фосфора(III) с бромом в хлориде мышьяка(III) [145]. Колдитц [147] использовал также хлорид мышьяка(III) в качестве растворителя, чтобы превратить $[PCl_4][PF_6]$ в смесь ионного и молекулярного соединений состава PCl_4F. Позднее было показано, что $ZrCl_4 \cdot PCl_5$ при обработке фторидом мышьяка(III) в хлориде мышьяка(III) превращается в $ZrCl_2F_2$.

Вследствие высокой реакционной способности расплавленный монохлорид иода легко хлорирует различные элементы [148], хотя его хлорирующие свойства слабее, чем фторирующая способность

фторида брома(III)

$$K + 2ICl \longrightarrow K^+ICl_2^- + {}^1/_2I_2$$

$$P + 6ICl \longrightarrow PCl_4^+ICl_2^- + {}^5/_2I_2$$

Хлорид мышьяка(III) аналогичным образом реагирует с натрием

$$Na + AsCl_3 \longrightarrow As + 3NaCl$$

Хлорид ванадия(III) в небольших количествах можно получить из тонко размельченного ванадия и хлорида иода(I) [149], так как хлорид ванадия(IV) восстанавливается иодом

$$V + 3ICl \longrightarrow VCl_3 + {}^3/_2I_2$$

$$VCl_4 + {}^1/_2I_2 \rightleftarrows VCl_3 + ICl$$

Некоторые окислы металлов также превращаются в соответствующие хлориды [150]. Примеры других реакций в хлориде мышьяка(III) можно представить следующими уравнениями:

$$PI_3 + AsCl_3 \rightleftarrows AsI_3 + PCl_3$$

$$3R_4NI + 4AsCl_3 \rightleftarrows 3[R_4N]^+ + 3[AsCl_4]^- + AsI_3$$

$$nAs_2O_3 + nAsCl_3 \longrightarrow [AsOCl]_{3n}$$

Последнее соединение, вероятно, содержит цепи [151]

```
                Cl
                |
 — As — O — As — O —
    |
    Cl
```

Известно, что в хлориде сурьмы (III) происходят следующие реакции:

$$3KBr + SbCl_3 \rightleftarrows 3KCl + SbBr_3$$

$$Sb_2S_3 + SbCl_3 \rightleftarrows 3SbSCl$$

В хлориде сурьмы(III) был легко приготовлен K_2TiCl_6

$$2K^+SbCl_4^- + TiCl_4 \rightleftarrows K_2TiCl_6 + 2SbCl_3$$

но из хлорида калия и хлорида титана(III) K_3TiCl_6 в этом растворителе не образуется, так как растворитель — более сильный акцептор иона хлора, чем хлорид титана(III), и единственная образующаяся соль — это $(C_2H_5)_4N^+SbCl_4^-$ [152].

4. Ковалентные бромиды

Подобно тому как некоторые хлориды служат подходящими растворителями для получения хлоридных комплексов, в растворах соответствующих бромидов образуются бромидные комплексы. Описано поведение таких растворителей, как, например, расплавленный

монобромид иода [153], расплавленный бромид мышьяка(III) [154—156], бромид алюминия(III) [157] или расплавленный бромид ртути(II) [158—163]; химические процессы в таких растворах подробно описаны в обзорах [73, 123, 124]. Бромистый водород очень похож на эти растворители, но в данной книге он рассматривается как содержащий протоны акцепторный растворитель (гл. IV).

Таблица 42

Некоторые физические свойства IBr, $AsBr_3$, $AlBr_3$ и $HgBr_2$

Свойство	IBr	$AsBr_3$	$AlBr_3$	$HgBr_2$
Температура плавления, °C	41	35	97	238
Температура кипения, °C . .	46	220	268	320
Плотность, $г \cdot см^{-3}$		3,33 (50°)		5,109
Диэлектрическая проницаемость		8,8 (35°)	2,9 (265°)	9,8 (238°)
Удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}
Теплота испарения, *ккал*×*моль*$^{-1}$			5,62	14,1
Вязкость, *спуаз*		5,41 (35°)		3,32

Равновесие аутоионизации, существование которого допускается в чистых жидкостях, рассматривается как реакция переноса иона брома [68, 69]

$$\overset{Br^-}{\overbrace{IBr + IBr}} \rightleftarrows I^+ + IBr_2^-$$

$$AsBr_3 + AsBr_3 \rightleftarrows AsBr_2^+ + AsBr_4^-$$

$$AlBr_3 + AlBr_3 \rightleftarrows AlBr_2^+ + AlBr_4^-$$

$$HgBr_2 + HgBr_2 \rightleftarrows HgBr^+ + HgBr_3^-$$

Донор иона брома (основание) Акцептор иона брома (кислота)

Ион IBr_2^- подобно иону ICl_2^- имеет линейное строение; можно ожидать, что ион $AsBr_4^-$ будет иметь искаженную бипирамидальную структуру по аналогии со структурой тетрахлороарсенат(III)-иона. Несмотря на то что его молекулы полярны, они в заметной степени не взаимодействуют с катионами металлов и известно, что они в первую очередь сольватируют донорные ионы или молекулы, например ионы брома или некоторые N-основания. Полученные соединения [154]

$(R_4NBr \cdot 3AsBr_3$, $pyHAsBr_4$ и $(CH_3)_3NHBr \cdot AsBr_3)$, по-видимому, содержат сольватированные ионы брома.

Бромид иода и бромид мышьяка(III) как растворители очень похожи на монохлорид иода и хлорид мышьяка(III) соответственно, но устойчивые кислоты из бромидных систем не были выделены. Расплавленный бромид ртути(II) служит отличным растворителем для различных классов соединений. Бромиды щелочных металлов образуют сольватированные анионные частицы, которые, по-видимому, содержат ионы $[IBr_2]^-$, $[AsBr_4]^-$ и $[HgBr_3]^-$ соответственно, а бромид фосфора(V) в бромиде иода проявляет основные свойства и образует соединение $PBr_4^+IBr_2^-$. Основные свойства в этих растворителях проявляет также пиридин.

В бромиде алюминия(III) галогениды щелочных металлов обычно растворяются с образованием тетрабромоалюминатов; они также хорошо растворимы в расплавленном бромиде ртути(II), из растворов которой могут быть выделены трибромомеркураты.

Все растворимые бромиды щелочных и щелочноземельных металлов в рассматриваемых бромидных растворителях ковалентного характера ведут себя как сольво-основания. В то время как в бромиде иода и бромиде алюминия обнаружено только несколько очень слабых сольво-кислот, в растворах бромида мышьяка(III) и бромида ртути(II) различные акцепторы бромидов легко реагируют с анионами этих растворителей.

Взаимодействие бромида золота(III) с бромистым тетраэтиламмонием в бромистом мышьяке(III) было исследовано кондуктометрически, по-видимому, при этом образовывался тетрабромоаурат(III) тетраэтиламмония. Из соответствующих растворов были выделены многие другие бромидные комплексы, в том числе $(C_2H_5)_3NH^+AlBr_4^-$. $(C_2H_5)_2NH_2^+AlBr_4^-$, $Pb^{2+}[AlBr_4^-]_2$ [почти нерастворимый в расплавленном хлориде мышьяка(III)], $K^+AlBr_4^-$, $Cu^+AlBr_4^-$, $Ag^+AlBr_4^-$, $Cs^+GaBr_4^-$ и $K^+GaBr_4^-$.

Бромистая ртуть(II) растворяет большинство ртутных солей, таких, как перхлораты, сульфаты, нитраты, фосфаты, которые в этом растворителе ведут себя как сольво-кислоты, например:

$$Hg(ClO_4)_2 + HgBr_2 \rightleftarrows 2HgBr^+ + 2ClO_4^-$$

$$H_2SO_4 + HgBr_2 \rightleftarrows 2HgBr^+ + SO_4^{2-}$$

Бромиды электроположительных металлов, в том числе Tl^+, в расплавленном бромиде ртути(II) ведут себя как типичные сольво-основания. Окись ртути также сольво-основание, так как при ее взаимодействии с молекулами растворителя образуются ионы брома, например:

$$HgO + 2HgBr_2 \rightleftarrows Hg_2OBr^+ + HgBr_3^-$$

Ионные реакции между сольво-кислотами и сольво-основаниями могут приводить к образованию нерастворимых продуктов, таких,

как сульфат таллия, образующийся из сульфата ртути(II) и бромида таллия в расплавленном бромиде ртути(II). Аналогичным способом, используя галогениды меди(II), можно приготовить безводный сульфат меди(II). Также могут быть получены перхлораты, нитраты и фосфаты многих других элементов. При взаимодействии окиси ртути(II) с сульфатом ртути в растворе бромида ртути(II) образуется красный нерастворимый продукт состава $(HgO)_2HgSO_4$. Подобные же соединения образуются из сульфидов, селенидов и теллуридов ртути в расплавленном бромиде ртути(II).

В растворах расплавленного бромида ртути(II) [160] многие реакции были исследованы кондуктометрически. Было найдено, что при потенциометрических исследованиях почти воспроизводимые значения потенциала дает золотой электрод [161]. Исходя из этого предположили, что кондуктометрические и потенциометрические методы можно использовать для определения некоторых электролитов в расплавленном бромиде ртути(II) [161]. Так, окись ртути(II) можно легко протитровать перхлоратом ртути(II) в расплавленном бромиде.

Монобромид иода превращает в бромиды различные металлы [164], но его реакционная способность меньше, чем монохлорида иода. Бромид мышьяка(III) взаимодействует с окислами свинца, золота и меди, образуя соответствующие бромиды [159]

$$3CuO + 2AsBr_3 = As_2O_3 + 3CuBr_2$$

$$CuBr_2 = CuBr + {}^1/_2Br_2$$

$$Au_2O_3 + 2AsBr_3 = 2AuBr_3 + As_2O_3$$

$$3PbO + 2AsBr_3 = 3PbBr_2 + As_2O_3$$

Окись мышьяка(III) и сульфид мышьяка(III) превращаются соответственно в окси- и тиобромиды

$$As_2O_3 + AsBr_3 = 3AsOBr$$

$$As_2S_3 + AsBr_3 = 3AsSBr$$

Никакого взаимодействия не наблюдается с окислами алюминия, титана, хрома(III) и железа(III), но некоторые карбонаты и сульфаты вступают в реакцию

$$3CdCO_3 + 2AsBr_3 = 3CdBr_2 + As_2O_3 + 3CO_2$$

$$3K_2SO_4 + 2SbBr_3 = 6KBr + Sb_2(SO_4)_3$$

Натрий, кальций, индий и таллий в бромиде алюминия(III) превращаются в бромиды

$$3Na + AlBr_3 = 3NaBr + Al$$

В расплавленном бромиде алюминия заметно растворимы сульфиды серебра, ртути, свинца и сурьмы [157]. Карбонаты при растворении в нем превращаются в бромиды, выделяя при этом двуокись углерода.

Тионилхлорид превращается в тионилбромид

$$3SOCl_2 + 2AlBr_3 \rightleftarrows 3SOBr_2 + 2AlCl_3$$

а фтористый калий дает плохорастворимый фторид алюминия [157]

$$3KF + AlBr_3 = 3KBr + AlF_3$$

Бромид ртути(II) действует как хороший дегидратирующий агент на бромиды, содержащие кристаллизационную воду, которая улетучивается при температурах, соответствующих жидкому состоянию бромида ртути(II). Таким образом, можно приготовить безводные соли из гексагидрата перхлората ртути(II) и из дигидрата нитрата ртути(II).

5. Расплавленный иод

В твердом состоянии межатомное расстояние в молекуле иода (2.68 A) ненамного короче, чем расстояние между атомами иода, принадлежащими разным молекулам (3.56 A). Межмолекулярное взаимодействие также, по-видимому, препятствует переходу в жидкое состояние, что было предположено на основании высокой теплоты испарения при температуре кипения.

Таблица 43

Некоторые физические свойства иода

Температура плавления, °C	114,0
Температура кипения, °C	183,0
Плотность при 133°, *г·см*$^{-3}$	3,92
Диэлектрическая проницаемость при 118°	11,1
Удельная электропроводность при 114°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Вязкость при 116°, *спуаз*	1,98
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	10,6

Электропроводность расплавленного иода, по крайней мере частично, приписывается равновесию аутоионизации [165]:

$$2I_2 \rightleftarrows I^+ + I_3^-$$

Есть основания полагать, что это равновесие обусловлено переносом иона иода [68], но совершенно очевидно, что оно представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, так как при этом изменяется степень окисления иода. Молекула иода обладает акцепторными свойствами и образует с ионом иода трииодид-ион или другие полииодидные ионы

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

Иод ведет себя как акцептор по отношению к спиртам, простым и сложным эфирам, кетонам и азотистым основаниям, а также по отношению к π-донорам, например бензолу, что видно из характеристических полос переноса заряда таких аддуктов в растворе

[166, 167]. Известно, что аддукты образуются из иода и различных молекул, таких, как триметилфосфат, диметилсульфоксид и многие амины, теплоты образования которых изменяются в пределах 2—10 *ккал/моль* [168].

Иодиды щелочных металлов растворяются в расплавленном иоде с образованием проводящих растворов, типичных для слабых 1 : 1-электролитов. При этом иодиды щелочных металлов можно рассматривать как сольво-основания, а моногалогенидные соединения иода — как сольво-кислоты. На кривой кондуктометрического титрования иодида калия монобромидом иода в расплавленном иоде отчетливый перелом обнаруживается при молярном соотношении KI:IBr = 1 : 1, что указывает на следующую реакцию:

$$KI_3 + IBr \rightleftarrows KBr + 2I_2$$

Этот процесс был исследован потенциометрически, хотя моногалогенидные соединения иода в растворах иода ведут себя как слабые электролиты, ионное произведение которых равно:

$$K = c_{I^+} \cdot c_{I_3^-} \backsim 10^{-42}$$

В этом растворителе известны также сольволитические реакции и реакции комплексообразования [165]

$$KCN + I_2 \longrightarrow KI + ICN$$

$$HgI_2 + 2KI \longrightarrow K_2HgI_4$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Walden P.*, Ber. deutsch. chem. Ges., 35, 2018 (1902).
2. *Walden P., Centnerszwer M.*, Ber. dtsch. chem. Ges., 32, 2862 (1899).
3. *Walden P., Centnerszwer M.*, Z. physik. Chem., 39, 513 (1902).
4. *Walden P., Centnerszwer M.*, Z. anorg. Chem., 30, 145 (1902).
5. *Walden P., Centnerszwer M.*, Z. anorg. Chem., 30, 179 (1902).
6. *Walden P., Centnerszwer M.*, Z. physik. Chem., 42, 432 (1903).
7. *Jander G.*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949.
8. *Audrieth L. F., Kleinberg J.*, Non-Aqueous Solvents, Wiley, New York, 1953.
9. *Elving P. J., Markowitz J. M.*, J. Chem. Educ., 37, 75 (1960).
10. *Lichtin N. N.*, Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. I, Wiley, New York, 1963.

11a. *Karcher W., Hecht H.*, Vol. III, Part 2 in Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, Vieweg, Braunschweig and Pergamon Press, London and New York, 1967.

11. *Waddington T. C.*, Non-Aqueous Solvent Systems, Chap. 6, Academic Press, London-New York, 1965.
12. *Broth H. S., Martin D. R.*, J. Am. Chem. Soc., 64, 2198 (1942).
13. *Aynsley E. E., Peacock R. D., Robinson R. L.*, Chem. Ind., 1117 (1951).
14. *Bond P. A., Belton W. E.*, J. Am. Chem. Soc., 67, 1691 (1945).
15. *Bond P. A., Stephens W. R.*, J. Am. Chem. Soc., 51, 2910 (1929).
16. *Baude E.*, Ann. Chem. Phys., 1, 8 (1904).
17. *Burg A. B., Bickerton J. H.*, J. Am. Chem. Soc., 67, 2261 (1945).
18. *Vogt L. H., Katz J. L., Wiberley S. E.*, Inorg. Chem., 4, 1157 (1965).

19. *LaPlaca S. J.*, *Ibers J. A.*, Inorg. Chem., **5**, 405 (1966).
20. *Levison J. J.*, *Robinson S. D.*, Chem. Comm., 198 (1967).
21. *Bateman L. C.*, *Hughes E. D.*, *Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., **1944**, 243.
22. *Balej J.*, *Regner A.*, Chem. Listý, **50**, 374, 381 (1956).
23. *Jander G.*, *Wickert K.*, Z. physik. Chem., **A178**, 57 (1936).
24. *Lecher H. Z.*, *Hardy W. B.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3789 (1948).
25. *Andrews L. J.*, *Keefer R. M.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4169 (1951).
26. *Booth D.*, *Dainton F. S.*, *Ivin K. J.*, Trans. Farad. Soc., **55**, 1293 (1959).
27. *de Maine P. A. D.*, J. Chem. Phys., **26**, 1036 (1957).
28. *Norris T. H.*, J. Phys. Chem., **63**, 383 ((1959).
29. *Huston J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3049 (1951).
30. *Huston J. L.*, J. Phys. Chem., **63**, 389 (1959).
31. *Johnson R. E.*, *Norris T. H.*, *Huston J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3052 (1951).
32. *Masters B. J.*, *Norris T. H.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1346 (1955).
33. *Johnson R. E.*, *Norris T. H.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1584 (1957).
34. *Burge D. E.*, *Freund H.*, *Norris T. H.*, J. Phys. Chem., **63**, 1969 (1959).
35. *Herber R. H.*, *Norris T. H.*, *Huston J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2015 (1954).
36. *Masters B. J.*, *Potter N. D.*, *Asher D. R.*, *Norris T. H.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4252 (1956).
37. *Jander G.*, *Immig H.*, Z. anorg. allg. Chem., **233**, 295 (1937).
38. *Seel F.*, Z. anorg. Chem., **250**, 331 (1943).
39. *Seel F.*, Z. anorg. Chem., **252**, 24 (1943).
40. *Seel F.*, *Bauer H.*, Z. Naturf., **2b**, 296 (1947).
41. *Seel F.*, *Nogradi J.*, *Rosse R.*, Z. anorg. allg. Chem., 269, 197 (1952).
42. *Weiss R.*, *Chevrier B.*, Chem. Comm., 145 (1967).
43. *Seel F.*, *Gössl Th*,, Z. anorg. allg. Chem., **263**, 253 (1950).
44. *Seel F.*, Z. anorg. allg. Chem., **261**, 81 (1950).
45. *Seel F.*, *Walassis N. H.*, Z. anorg. allg. Chem., **261**, 85 (1950).
46. *Seel F.*, *Meier H.*, Z. anorg. allg. Chem., **274**, 196 (1953).
47. *Seel F.*, *Massat H.*, Z. anorg. allg. Chem., **280**, 185 (1955).
48. *Seel F.*, *Meier H.*, Z. anorg. allg. Chem., **274**, 202 (1955).
49. *Seel F.*, *Riehl L.*, Z. anorg. allg. Chem., **282**, 293 (1955).
50. *Seel F.*, *Jonas H.*, *Riehl L.*, *Langer J.*, Angew. Chem., **67**, 32 (1955).
51. *Fowles G. W. A.*, *Frost J. L.*, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 671.
52. *Edwards D. A.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1198 (1963).
53. *Jander G.*, *Ullmann D.*, Z. anorg. Chem., **230**, 405 (1937).
54. *Jander G.*, Naturwiss., **26**, 779 (1938).
55. *Jander G.*, *Hecht H.*, Z. anorg. Chem., **250**, 287 (1943).
56. *Jander G.*, *Wendt H.*, *Hecht H.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **77**, 698 (1944).
57. *Gutmann V.*, *Spandau H.*, Angew. Chem., **62**, 321 (1950).
58. *Davenport D.*, *Burkhardt H.*, *Sisler H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4175 (1953).
Recent revies: *Addison C. C.*, Vol. III, Part I in Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, Vieweg Braunschweig, and Pergamon Press, London and New York, 1967.
59. *Addison C. C.*, *Sheldon J.*, J. Chem. Soc., **1956**, 1941.
60. *Sisler H. H.*, Chemistry in Non-Aqueous Solvents, Reinhold Publ., New York-London, 1964.
61. *Addison C. C.*, *Thompson R.*, J. Chem. Soc., **1950**, 211.
62. *Addison C. C.*, *Thompson R.*, J. Chem. Soc., **1950**, 218.
63. *Sisler H. H.*, J. Chem. Educ., **34**, 555 (1957).
64. *Gray P.*, Monograph № 4. The Royal Institute of Chemistry, London, 1958.
65. *Addison C. C.*, *Lewis J.*, Quart. Revs., **9**, 115 (1955).
66. *Addison C. C.*, *Sheldon J. C.*, *Hodge N.*, J. Chem. Soc., **1956**, 3906.
67. *Addison C. C.*, *Logan N.*, Preparative Inorganic Reactions, Ed. W. L. Jolly, Vol. I, p. 141.

68. *Gutmann V., Lindqvist I.*, Z. physik. Chem., **203**, 250 (1954).
69. *Gutmann V.*, Svensk Kem. Tidskr., **68**, 1 (1955).
70. *Gutmann V.*, Angew. Chem., **62**, 312 (1950).
71. *Leech H. R.* in Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Suppl. II, Part I (1956).
72. *Ryss L. G.* The Chemistry of Fluorine and its Inorganic Compounds, US Atomic Energy Commission, 1960.
73. *Gutmann V.*, Quart. Revs., **10**, 451 (1956).
74. *Sharpe A. G.*, Chap. 7 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
75. *Muetterties E. L., Phillips W. D.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 322 (1957).
76. *Boswijk K. H., Wiebenga E. H.*, Acta Cryst., **7**, 417 (1954).
77. *Sly W. G., Marsh R. E.*, Acta Cryst., **10**, 378 (1957).
78. *Sharpe A. G., Emeléus H. J.*, J. Chem. Soc., **1948**, 2135.
79. *Asprey L. B.*, Margrave *J. L., Silberthorn M. E.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2955 (1961).
80. *Bode H., Klesper E.*, Z. anorg. allg. Chem., **267**, 97 (1951).
81. *Vonk C. G., Wiebenga E. H.*: Acta Cryst., **10**, 378 (1957).
82. *Woolf A. A., Emeléus H. J.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2865.
83. *Gutmann V., Emeléus H. J.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1076.
84. *Sharpe A. G.*, J. Chem. Soc., **1950**, 3444.
85. *Sharpe A. G.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2901.
86. *Woolf A. A., Emeléus H. J.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1050.
87. *Seel F., Detmar O.*, Angew. Chem., **70**, 163, 470 (1958).
88. *Selig H., Shamir J.*, Inorg. Chem., **3**, 294 (1964).
89. *Sheft I., Hyman H. H., Katz J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5221 (1953).
90. *Emeléus H. J., Gutmann V.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2979.
91. *Sharpe A. G., Woolf A. A.*, J. Chem. Soc., **1951**, 798.
92. *Emeléus H. J., Woolf A. A.*, J. Chem. Soc., **1950**, 164.
93. *Herworth M. A., Peacock R. D., Robinson R. L.*, J. Chem. Soc., **1954**, **1197**.
94. *Peacock R. D.*, J. Chem. Soc., **1955**, 602.
95. *Emeléus H. J., Sharpe G.*, J. Chem. Soc., **1949**, 2206.
96. *Hargreaves G. B., Peacock R. D.*, J. Chem. Soc., **1960**, 2373.
97. *Rogers M. T., Katz J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1375 (1952).
98. *Rogers M. T., Thompson H. B., Speirs J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, **4841** (1954).
99. *Rogers M. T., Speirs J. L., Thompson H. B., Panish M. B.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4841 (1954).
100. *Rogers M. T., Garrer E. E.*, J. Phys. Chem., **62**, 952 (1958).
101. *Woolf A. A.*, J. Chem. Soc., **1950**, 1053, 3678.
102. *Aynsley E. E., Nichols R., Robinson P. L.*, L. Chem. Soc., **1953**, 623.
103. *Aynsley E. E., Greenwood N. N., Warmby D. H. W.*, J. Chem. Soc., **1963**, 5369.
104. *Scott A. F., Bunnett J. F.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2727 (1942).
105. *Muetterties E. L., Phillips W. D.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3686 (1957).
106. *Woolf A. A., Greenwood N. N.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2200.
107. *Ruff O.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 4513 (1904).
108. *Kolditz L.*, Z. anorg. allg. Chem., **280**, 313 (1955).
109. *Dess H. M., Parry R. W., Vidale G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5730 (1956).
110. *Kolditz L.*, Z. anorg. allg. Chem., **289**, 128 (1957).
111. *Kolditz L., Furcht G.*, Z. anorg. allg. Chem., **312**, 11 (1961).
112. *Gutmann V.*, Research, **3**, 337 (1950).
113. *Gutmann V.*, Z. anorg. allg. Chem., **264**, 165 (1951).
114. *Gutmann V.*, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 331 (1951).
115. *Jander G., Swart K. H.*, Z. anorg. allg. Chem., **299**, 252 (1959).
116. *Jander G., Swart K. H.*, Z. anorg. allg. Chem., **301**, 54 (1959).
117. *Jander G., Swart K. H.*, Z. anorg. allg. Chem., **301**, 80 (1959).

118. *Waddington T. C.*, Trans. Farad. Soc., 54, 25 (1958).
119. *Peach M. E.*, *Waddington T. C.*, Chap. 3 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press London-New York, 1965.
120. *Davies A. G.*, *Baughan E. C.*, J. Chem. Soc., **1961**, 1711.
121. *Greenwood N. N.*, Rev. pure appl. Chem., **1**, 84 (1951).
122. *Greenwood N. N.*, in Supplement to Mellors Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, II, Part I (1956).
123. *Sharpe A. G.*, Chap. 7 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, London-New York, 1965.
124. *Payne D. S.*, Chap. 8 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Acad. Press, London-New York, 1965.
125. *Holmes R. R.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 266 (1960).
126. *Lewis J.*, *Sowerby D. B.*, J. Chem. Soc., **1957**, 336.
127. *Lindqvist I.*, *Andersson L. H.*, Acta Chem. Scand., 8, 128 (1954).
128. *Agerman M.*, *Andersson L. H.*, *Lindqvist I.*, *Zackrisson M.*, Acta Chem. Scand., **12**, 477 (1958).
129. *Cornog J.*, *Karges R. A.*, J. Am. Chem. Soc., 54, 1882 (1932).
130. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **85**, 491 (1954).
131. *Фиалков И. А.*, *Кузьменко А. А.* ЖОХ, **19**, 1645 (1949).
132. *Фиалков И. А.*, *Кузьменко А. А.*, ЖОХ, **19**, 812 (1949).
133. *Zelezny W. F.*, *Baenzinger N. C.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6151 (1952).
134. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **83**, 583 (1952).
135. *Holmes R. R.*, *Bertaut E. F.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2980, 2983 (1958).
136. *Holmes R. R.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5285 (1960).
137. *Gutmann V.*, J. Med. Fac. Baghdad, **16**, 132 (1953).
138. *Frycz K.*, *Tolloczko S.*, Chem. Zbl., **84**, 1, 91 (1913).
139. *Andersson L. H.*, *Lindqvist I.*, Acta Chem. Scand., 9, 79 (1953).
140. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **85**, 286 (1954).
141. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **83**, 159 (1952).
142. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **82**, 473 (1950).
143. *Kolditz L.*, *Schmidt W.*, Z. anorg. allg. Chem., **296**, 188 (1958).
144. *Kolditz L.*, Z. anorg. allg. Chem., **280**, 313 (1955).
145. *Kolditz L.*, *Feltz A.*, Z. anorg. allg. Chem., **293**, 286 (1957).
146. *Kolditz L.*, Z. anorg. allg. Chem., **286**, 307 (1956).
147. *Kolditz L.*, *Degenkolb P.*, Z. Chem. (Leipzig), **6**, 347 (1966).
148. *Gutmann V.*, Z. anorg. allg. Chem., **264**, 169 (1951).
149. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **81**, 1155 (1950).
150. *Kane R.*, Phil. Mag. (3), **10**, 430 (1837); J. prakt. Chem., **11**, 250 (1937).
151. *Thilo E.*, *Flögel P.*, Angew. Chem., **69**, 754 (1957).
152. *Fowles G. W. A.*, *Russ B. J.*, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 517.
153. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **82**, 156 (1951).
154. *Jander G.*, *Günther K.*, Z. anorg. allg. Chem., **297**, 81 (1958).
155. *Jander G.*, *Günther K.*, Z. anorg. allg. Chem., **298**, 241 (1959).
156. *Jander G.*, *Güntner K.*, Z. anorg. allg. Chem., **302**, 154 (1959).
157. *Jander G.*, *Zschaage W.*, Z. anorg. allg. Chem., **272**, 53 (1953).
158. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **261**, 261 (1950).
159. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **262**, 33 (1950).
160. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **264**, 57 (1951).
161. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. analyt. Chem., **133**, 146 (1951).
162. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **264**, 76 (1951).
163. *Jander G.*, *Brodersen K.*, Z. anorg. allg. Chem., **264**, 92 (1951).
164. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **82**, 169 (1951).
165. *Jander G.*, *Bandlow K. H.*, Z. physik. Chem. (A), **191**, 321 (1942).
166. *Benesi H. A.*, *Hildebrand J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2703 (1949).
167. *Briegleb G.*, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961, p. 28 ff.
168. *Tsubomura H.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 40 (1960).

Глава VI

Оксигалогенидные растворители

Оксигалогенидные растворители, так же как галогенидные соединения акцепторного характера, которые обсуждались в предыдущей главе, могут вести себя как доноры галогенидного иона. С другой стороны, от ковалентных галогенидных соединений они отличаются тем, что содержат атом кислорода, обладающий донорными свойствами, поэтому химизм процессов комплексообразования в их растворах будет зависеть от донорных свойств, выраженных их донорными числами.

Таблица 44

Донорные числа и диэлектрические проницаемости оксигалогенидных растворителей

Растворитель	DN_{SbCl_5}	Диэлектрическая проницаемость
$COCl_2$	0	4,7 (0°)
NOCl	0	19,7 (—10°)
$SOCl_2$	0,1	9,0 (22°)
SO_2Cl_2	0,4	9,1 (20°)
CH_3COCl	1,0	15,0 (20°)
C_6H_5COF	2	22,7 (20°)
C_6H_5COCl	2,3	15,0 (20°)
C_6H_5COBr	~ 2,5	21,0 (20°)
$POCl_3$	11,7	13,9 (22°)
$SeOCl_2$	12,2	46,2 (20°)
$C_6H_5POF_2$	16,4	28,6 (20°)
$C_6H_5POCl_2$	18,5	26,0 (20°)
$(C_6H_5)POCl$	19,2	

В соответствии с различиями в донорных свойствах, обнаруженными у растворителей этой группы, их можно разделить на а) оксигалогенидные соединения с низкими донорными числами, включающие хлорокись углерода, нитрозилхлорид, тионилхлорид, сульфурилхлорид, галогенангидриды уксусной и бензойной кислот, и б) оксигалогенидные соединения со средними донорными числами,

а именно оксихлорид фосфора, оксихлорид селена и галогеноангидриды фосфениловой кислоты, причем последние по своим донорным свойствам приближаются к воде или эфирам.

Их свойства как доноров хорошо изучены, но трудно решить, не обусловлено ли и в какой степени наличие галогенидных ионов в чистых растворителях присутствием примесей. Недавно было установлено, что процессам аутоионизации в оксигалогенидных системах придавали слишком большое значение [3—5], но это, несомненно, весьма полезно при исследовании реакций в ряде неводных растворителей [6—8].

1. Оксигалогениды с низкими донорными числами

Оксигалогенидные соединения со слабыми донорными свойствами атома кислорода похожи на акцепторные галогенидные соединения, которые обсуждались в предыдущей главе. Это сходство объясняется тем, что в обоих случаях координация растворителя к акцепторному соединению едва ли будет конкурировать с образованием галогенидного комплекса за счет присоединения ионов, которые могут присутствовать в растворе.

Хлорокись углерода представляет исторический интерес, так как это первое оксигалогенидное соединение, о котором было известно, что оно ведет себя как ионизирующий растворитель [9—16]. Образование комплекса между хлоридами алюминия и кальция было объяснено предположением об установлении равновесия аутоионизации молекул растворителя.

Тионилхлорид [17, 18] и сульфурилхлорид [19, 20] обладают очень низкими донорными свойствами, но легко отдают ионы хлора, поэтому их используют в качестве среды при получении хлоридных комплексов. Атом кислорода в жидком нитрозилхлориде не обладает заметными донорными свойствами, но этот растворитель легко диссоциирует на ионы [21—22]

$$NOCl \rightleftarrows NO^{+} + Cl^{-}$$

Ионы хлора, возникающие при такой аутоионизации, могут координироваться акцепторными соединениями

$$NOCl + SbCl_5 \rightleftarrows [NO]^{+}[SbCl_6]^{-}$$

Таким образом, *сольваты нитрозилхлорида* по существу имеют ионную природу.

В качестве растворителей можно также использовать ацетилхлорид [23, 24], бензоилфторид [25, 26], бензоилхлорид [27—29] и бензоилбромид [30—33]. Известно, что из таких галогеноангидридов кислот и акцепторных соединений образуются ионные соединения.

Таблица 45

Физические свойства некоторых оксигалогенидов

Свойство	$COCl_2$	NOCl	$SOCl_2$	SO_2Cl_2
Температура плавления, °С	—128	—61	—104	—54
Температура кипения, °С	8	—5	76	70
Диэлектрическая проницаемость	4,7 (0°)	19,7 (—10°)	9,0 (22°)	9,1 (20°)
Донорное число	0	0	0,1	0,4
Удельная электропроводность	10^{-9} (0°)	10^{-7} (—10°)	10^{-9} (22°)	10^{-8} (0°)

Таблица 46

Физические свойства оксигалогенидов органических кислот

Свойство	CH_3COCl	C_6H_5COF	C_6H_5COCl	C_6H_5COBr
Температура плавления, °С	—112	—28,5	—0,6	8,1
Температура кипения, °С	60	156	197	215
Плотность, $г \cdot см^{-3}$		1,149		1,546 (20°)
Диэлектрическая проницаемость при 20°	15,0	22,7	23,0	21,0
Донорное число DN_{SbCl_5}	2,0	2,0	2,3	
Удельная электропроводность при 20°, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$

Нитрозилхлорид в жидком состоянии ассоциирован. Связь азот — хлор аномально длинная (1.95 А) [34], и легко образуется ион $[NO]^+$. Предполагается, что его сольватация осуществляется посредством хлорных мостиков [21, 22] и образования следующих резонансных структур

$$[O=N-Cl-N=O]^+ \longleftrightarrow [O=N-Cl]\overset{+}{N}\equiv O \longleftrightarrow O\equiv\overset{+}{N}[Cl-N=O]$$

Галогениды щелочных металлов практически не сольватируются и, следовательно, очень мало растворимы в жидком нитрозилхлориде, в то время как соединения с акцепторами обычно растворимы и в растворах ведут себя как сильные электролиты.

Сильно поляризованная связь X = O в оксигалогенидных соединениях с сильными донорными свойствами слабее, чем связь X — Cl, так что возможность образования галогенного мостика может конкурировать с координацией по атому кислорода. Аддукты с нитрозилхлоридом можно рассматривать как ионные соединения, содержащие

ион нитрозония $[NO]^+$ и хлорметаллатные анионы. В рамановском спектре аддукта $NOCl \cdot AlCl_3$ обнаруживаются полосы, соответствующие ионам $[NO]^+$ и $[AlCl_4]^-$, но перенос иона хлора, по-видимому, осуществляется частично [35]

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl-Al^{-}-Cl \ldots \overset{+}{N}=O \\ | \\ Cl \end{array}$$

Характеристические частоты группы NO в инфракрасных спектрах различных сольватов отличаются между собой, свидетельствуя, таким образом, о различиях в природе химической связи, которые могут быть объяснены неодинаковым числом хлорных мостиков [36]. Электропроводность таких соединений в жидком нитрозилхлориде высока, и было показано, что ионы растворителя обладают большими числами переноса и, следовательно, аномально высокой подвижностью [22], которая, по-видимому, обусловлена *«подготовленностью»* иона хлора к реакции переноса [37].

Координация иона хлора, по-видимому, имеет место в аддуктах хлоридов алюминия и галлия(III) [38] с ацетилхлоридом и в соединениях хлоридов алюминия и титана(IV) с мезитилхлоридом [39, 40]. Можно полагать, что соответствующие соединения ацетилхлорида имеют ионный характер, по крайней мере в растворах жидкой двуокиси серы [41—43], в то время как в соединениях бензоилхлорида имеет место координация через атом кислорода растворителя [44], подобно тому как это было показано при помощи ИК-спектров [45] и рентгеноструктурного анализа [46] для соединения $Cl_5SbOCClC_6H_5$.

Аналогичное строение приписывается сольватам бензоилбромида типа $AlBr_3 \cdot C_6H_5COBr$ на основании сравнения теплот сольватации бромидов кетосоединениями и бензоилбромидом и данных УФ-спектроскопии.

Описано несколько сольватов с бензоилфторидом, который, по-видимому, служит плохим растворителем для ионных фторидов.

Соединениям с хлоридом сурьмы(V) и фторидом бора(III) было приписано ионное строение, хотя относительно их твердого состояния нет никаких данных.

Равновесие аутоионизации чистых растворителей описывается уравнениями, включающими перенос ионов хлора [48, 49].

Обычно эти равновесия представляются таким образом:

$$NOCl \rightleftarrows NO^+ + Cl^-$$

$$SOCl_2 \rightleftarrows SOCl^+ + Cl^-$$

$$SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl^+ + Cl^-$$

$$RCOX \rightleftarrows RCO^+ + X^-$$

Таблица 47

Числа сольватации в кристаллических сольватных соединениях, образованных одной молекулой акцепторного галогенидного соединения с оксигалогенидным растворителем [8]

Растворенное вещество \ Растворитель	$COCl_2$	$SOCl_2$	$NOCl$	CH_3COCl	C_6H_5COCl
$CuCl_2$			1		
$ZnCl_2$			1		
$HgCl_2$			1		
$PdCl_2$			2		
$PtCl_2$			1		
$MnCl_2$			1		
BCl_3		1	1	1	
BF_3			1		
$AlCl_3$	1,3,5	$^1/_2$	1,2	1	1
$GaCl_3$			1	1	1
$InCl_3$			1		
$TlCl_3$			1		
$AsCl_3$			1,2		
$SbCl_3$			1.2		
$BiCl_3$			1		
$FeCl_3$			1,2	1	1
$AuCl_3$			1		
$TiCl_4$		1	2	1,2	1
$ZrCl_4$		1	2		
$ThCl_4$			2		
$SiCl_4$			2[a]		
$SnCl_4$		1	2	2	
$PbCl_4$			2		
$PtCl_4$			2		
VCl_4			1		
UO_2Cl_2			1		
$SbCl_5$		1	1	1	1
SbF_5			1		

[a] Неустойчиво при комнатной температуре.

Значительный вклад в исследование химии растворов нитрозилхлорида был внесен благодаря применению метода меченых атомов [50—52] с использованием ^{36}Cl. Был изучен обмен между нитрозилхлоридом и растворенными хлоридами алюминия(III), галлия(III),

индия(III), таллия(III), железа(III) и сурьмы(V). Установлено, что обмен происходит быстро и все атомы хлора эквивалентны. Даже малорастворимые хлориды, такие, как хлориды цинка, кадмия и ртути(II), быстро обмениваются с молекулами растворителя. С другой стороны, никакого обмена не наблюдается с хлоридами щелочных металлов, которые не образуют каких-либо комплексных соединений с растворителем. Найдено, что хлорид серебра обменивается с жидким нитрозилхлоридом только при освещении, что, возможно, обусловлено фотохимическим разложением.

Оксигалогенидные растворители с низкими донорными числами служат хорошей средой для получения галогенидных комплексов, потому что координация растворителя акцепторным соединением не осуществляется в какой-либо заметной степени.

Образование галогенидных комплексов было исследовано препаративным, кондуктометрическим, потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Результаты суммированы в табл. 48.

Таблица 48

Координационные формы некоторых акцепторных хлоридов в слабых оксигалогенидных донорных растворителях в присутствии тетраалкиламмонийхлорида в качестве донора иона хлора

Растворитель / Хлорид	$SOCl_2$	SO_2Cl_2	NOCl	CH_3COCl	C_6H_5COCl
$[PCl_6]^-$	+	+			
$[SbCl_6]^-$	+	+	+	+	+
$[NbCl_6]^-$					+
$[TaCl_6]$					+
$[TiCl_5]^-_{сольв}$	+	+		+	+
$[TiCl_6]^{2-}$	+	+	+	+	+
$[SnCl_5]^-$	+	+		+	+
$[SnCl_6]^{2-}$	+	+	+	+	+
$[ZrCl_5]^-_{сольв}$	+				+
$[ZrCl_6]^{2-}$	+			+	+
$[TeCl_5]^-_{сольв}$					+
$[TeCl_6]^{2-}$				+	+
$[BCl_4]^-$			+		
$[AlCl_4]^-$	+	+			+
$[FeCl_4]^-$				+	+
$[HgCl_3]^-$					+
$[HgCl_4]^{2-}$					+

Знак + в табл. 48 показывает, что соответствующее равновесие

$$(MCl_n)_{сольв} + pCl^- \rightleftarrows [MCl_{n+p}]^{p-}$$

заметно сдвинуто в правую сторону.

Количественные измерения констант образования хлоридных комплексов были выполнены в бензоилхлориде [27], который имеет самое высокое донорное число из рассматриваемых растворителей (табл. 49). Таким образом, в тионилхлориде, сульфурилхлориде и нитрозилхлориде следует ожидать еще более высоких констант образования хлоридных комплексов.

В растворителях с низкими донорными свойствами едва ли следует ожидать образования хлорониевых соединений или ионизацию акцепторных хлоридов. По-видимому, единственное исключение составляет PCl_5, так как он образует несольватированные частицы $[PCl_4]^+$, для которых не требуется стабилизации посредством координации растворителя.

Таблица 49

Константы образования *K* комплекса $[(C_6H_5)_3C]^+[MCl_{n+1}]^-$ в бензоилхлориде при 20°

Акцепторный хлорид	Образуемый комплекс	*K*
$SbCl_5$	$[SbCl_6]^-$	$>10^4$
$GaCl_3$	$[GaCl_4]^-$	$>10^4$
$FeCl_3$	$[FeCl_4]^-$	$>10^4$
$SnCl_4$	$[SnCl_5]^-$	300
BCl_3	$[BCl_4]^-$	70
$ZnCl_2$	$[ZnCl_3]^-$	60
$TiCl_4$	$[TiCl_5]^-$	58
$AlCl_3$	$[AlCl_4]^-$	1,5
$SbCl_3$	$[SbCl_4]^-$	1,8
PCl_5	$[PCl_6]^-$	0,2

Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов практически нерастворимы в чистых жидких растворителях, так как их низкие донорные числа препятствуют значительной координации катионом молекул растворителей. Тетраалкиламмонийхлорид и пентахлорид фосфора ведут себя как доноры иона хлора. Триэтиламин, пиридин, хинолин, другие N-основания и кетоны образуют проводящие растворы, что было объяснено образованием ионов хлора [18]:

$$C_5H_5N + SOCl_2 \rightleftarrows [C_5H_5NSOCl]^+ + Cl^-$$

$$R_2CO + SOCl_2 \rightleftarrows [R_2COSOCl]^+ + Cl^-$$

Реакции нейтрализации были исследованы разными методами. Было найдено, что для потенциометрического титрования в безводном тионилхлориде удобно использовать молибденовый электрод [18], однако механизм электродной реакции не был установлен. Подоб-

ным же образом кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием в растворах ацетилхлорида были исследованы реакции между трехокисью серы и разными основаниями [53]. Реакции в тионилхлориде можно также исследовать при помощи различных цветных индикаторов, таких, как метиловый оранжевый, метиловый красный, феноловый фталеиновый, п-нитрофенол, тимоловый фталеиновый или бромистый тимолсульфонфталеиновый, которые, по-видимому, являются индикаторами активности ионов хлора в растворе.

В тионилхлориде кислотность возрастает в таком порядке [18]: ксиленоловый голубой < крезоловый красный < бромтимоловый голубой < бромфеноловый красный < бромфеноловый голубой; а в ацетилхлориде: крезоловый красный < ксиленоловый голубой < бромтимоловый голубой < бромфеноловый красный < бромфеноловый голубой.

Исследования в ацетилхлориде и тионилхлориде позволили сделать заключение, что фенольные водороды в молекуле индикатора замещаются катионами растворителя [54]. Поэтому растворение индикатора в оксихлоридном растворителе сопровождается образованием хлористого водорода. В растворах тионилхлорида можно использовать также кристаллический фиолетовый [55].

Иодиды разлагаются тионилхлоридом с выделением свободного иода [18]

$$4I^- + 2SOCl_2 \longrightarrow S + 2I_2 + 4Cl^- + SO_2$$

Окись рения(VIII) и перхлорат аммония в тионилхлориде претерпевают сольволиз, образуя $[ReO_3Cl]_2SOCl_3$ и $[NH_4]_2[ReO_2Cl_4 \cdot SOCl_2]$ соответственно [56]. Первое соединение при нагревании образует $ReOCl_4$, которое при обработке тетраэтиламмонийхлоридом в тионилхлориде легко превращается в $[(C_2H_5)_4N]_2[ReCl_6]$.

Тионилхлорид служит удобным дегидратирующим агентом [57]. Многочисленные гидратированные хлориды при нагревании с обратным холодильником в тионилхлориде обезвоживаются, так как последний образует с водой летучие двуокись серы и хлористый водород.

Подобным же образом бензоилхлорид и бензоилбромид можно использовать для обезвоживания гидратированных хлоридов и бромидов [32], при этом образуются летучие галогеноводород и бензойная кислота, которая возгоняется при температуре выше 100°.

Бензоилбромид служит удобным растворителем для взаимодействия бромидов. Бромиды тетраалкиламмония и большинство ковалентных бромидов типа $AlBr_3$, $GaBr_3$, $InBr_3$, $HgBr_2$, $AuBr_3$, $SnBr_4$, $SbBr_3$, $FeCl_3$ и $NbBr_5$ в нем растворимы и образуют проводящие растворы, в то время как бромиды цинка, кадмия, хрома(III), кобальта и никеля почти нерастворимы. Было найдено, что для потенциометрического исследования реакции переноса иона брома пригоден молибденовый электрод. Установлено, что способность

присоединять ион брома возрастает внутри групп периодической системы с увеличением радиуса атома металла, например

$$AlBr_3 < GaBr_3 < InBr_3$$
$$TiBr_4 < SnBr_4$$
$$NbBr_5 < TaBr_5$$

Такая же зависимость обнаружена при сравнении кислотных свойств бромидов внутри одного периода

$$HgBr_2 < AuBr_3$$
$$SbBr_3 < SnBr_4 < InBr_3$$
$$WBr_5 < TaBr_5$$

Бензоилфторид плохо растворяет фториды, но, как было показано, в его растворах осуществимы некоторые реакции, приводящие к образованию комплексных фторидов. Фториды тетраалкиламмония, триэтиламин, пиридин и трифенилфторметан в безводном бензоилфториде проявляют основные свойства.

С металлами, растворимыми в нитрозилхлориде, наблюдались окислительно-восстановительные реакции:

$$K + NOCl \rightarrow KCl + NO\uparrow$$

а некоторые комплексные соединения можно получить при добавлении щелочного металла к раствору, содержащему акцепторный хлорид, например

$$[NO]^+[FeCl_4]^- + Na = Na^+[FeCl_4]^- + NO\uparrow$$

К окислительно-восстановительным реакциям в тионилхлориде относится окисление солей титана(III) [58].

2. Оксигалогениды со средними донорными числами

В обсуждаемых до сих пор оксигалогенидах донорные свойства атома кислорода настолько малы, что эти растворители следует рассматривать в связи с образованием анионных комплексов, и их растворяющая способность невелика. Растворители с более высокими донорными числами обладают лучшими растворяющими свойствами, так как при их взаимодействии с акцепторами, такими, как ионы металла, выделяется больше энергии. Оксихлорид селена [59], оксихлорид фосфора [8, 60—62] и дихлорофосфениловая кислота — гораздо более эффективные донорные растворители, чем описанные выше оксигалогениды. Химию координационных соединений в их растворах можно представить в виде конкурирующих реакций акцепторных молекул или ионов с молекулами донорного растворителя и конкурирующими лигандами [8, 62].

Растворимость ионных хлоридов обычно невелика, но хлорид калия растворим в оксихлориде селена, а тетраэтиламмонийхлорид хорошо растворим во всех рассматриваемых растворителях. Бинар-

Таблица 50

Некоторые физические свойства $POCl_3$, $SeOCl_2$ и $C_6H_5POCl_2$

Свойство \ Растворитель	$POCl_3$	$SeOCl_2$	$C_6H_5POCl_2$
Температура плавления, °C	1,3	10	3
Температура кипения, °C	108	178	258
Диэлектрическая проницаемость при 20°	13,9	46	26
Удельная электропроводность при 20°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	10^{-8}	10^{-5}	10^{-8}
Донорное число DN_{SbCl_5}	11,7	12,2	18,5

ные хлоридные комплексы обычно растворимы, а 2 : 1-электролиты типа $[R_4N]_2[TiCl_6]$ почти нерастворимы. Большинство ковалентных хлоридов, включая $ZnCl_2$, $CdCl_2$ и $HgCl_2$, легко растворимы. Растворимость значительно возрастает при добавлении комплексообразующих агентов. Например, хотя хлорид бария нерастворим в чистом оксихлориде фосфора, в присутствии хлорида железа(III) он растворяется, так как при этом образуется $Ba[FeCl_4]_2$. Подобным же образом хлориды щелочных металлов более растворимы в присутствии акцепторных хлоридов, так как при этом образуются хлорметаллатные комплексы щелочных металлов.

При добавлении акцепторного хлорида к чистому оксихлоридному растворителю [63, 64] выделяется значительное количество тепла. Из таких растворов были выделены многочисленные сольватные соединения.

Описаны сольватные соединения хлоридов щелочных металлов, хлоридов тетраалкиламмония [65, 66] и пиридина [67] с оксихлоридом селена, однако данные о приготовлении $C_5H_5 \cdot N \cdot POCl_3$ были опровергнуты [60].

Груневельд [68] предположил, что координация осуществляется через атом кислорода оксигалогенида, и это было подтверждено результатами рентгеноструктурного исследования сольватных соединений оксихлорида фосфора, особенно Линдквистом и его сотрудниками, например

```
Cl    Cl                    OPCl3
  \  /                     /
Cl—Sb—O—PCl3          Cl4Ti
  /  \                     \
Cl    Cl                    OPCl3

          Cl          OPCl3
     Cl   |    Cl     |    Cl
       \  |  /    \   |  /
         Ti          Ti
       /  |  \    /   |  \
     Cl   |    Cl     |    Cl
        OPCl3         Cl
```

Таблица 51

Устойчивые сольваты и число молекул растворителя $POCl_3$, $C_6H_5POCl_2$ и $SeOCl_2$, координированных одной акцепторной молекулой

Растворенное вещество \ Растворитель	$POCl_3$	$PhPOCl_2$	$SeOCl_2$
$(C_2H_5)_4NCl$			1, 2, 3, 5
BCl_3	1	1	
$AlCl_3$	1, 2, 6	1, 2	
$GaCl_3$	1, 2	1	
$InCl_3$		1	
$TlCl_3$		1	
$AsCl_3$	1		
$SbCl_3$	1, 2		
$AuCl_3$	1		
$FeCl_3$	1, $1^1/_2$		1, 2
$TiCl_4$	1, 2	1, 2	2
$ZrCl_4$	1, $1^1/_2$, 2		
$HfCl_4$	1, $1^1/_2$, 2		
$SnCl_4$	2	2	2
$TeCl_4$	1		
$SbCl_5$	1, 2	1	1, 2
$NbCl_5$	1		
$TaCl_5$	1		
$MoCl_5$	1		
WCl_6	1[a]	1	
$TiOCl_2$	2		
$SnOCl_2$	2		

[a] Неустойчиво при комнатной температуре.

К таким же заключениям пришли на основании исследований инфракрасных и рамановских спектров [75—77]. Однако данные о донорной силе иона хлора оксигалогенидных растворителей отсутствуют. Одна из главных трудностей заключается в удалении следов воды и в устранении ее в ходе реакции. Несмотря на то что экспериментальные методы в последнее время были значительно улучшены, следует иметь в виду, что, вероятно, никому не удалось работать при полном отсутствии влаги или продуктов гидролиза. Следы воды, по-видимому, должны оставаться даже в таких реакционных жидкостях, как рассматриваемые оксихлориды. Небольшие количества воды образуют в оксихлориде фосфора соединение $H_3O^+Cl^-$, которое диссоциирует в растворе и по своему поведению противоположно без-

водному хлористому водороду, растворенному в таком же растворителе. Таким образом, очищенный оксихлорид фосфора [78] содержит приблизительно 10^{-4} моля воды в 1 *л* и это нужно принимать во внимание при рассмотрении чистого растворителя или разбавленных растворов. Предположили, что равновесия аутоионизации в жидких растворителях [59, 60, 79]

$$SeOCl_2 \rightleftarrows SeOCl^+ + Cl^-$$

$$POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + Cl^-$$

$$C_6H_5POCl_2 \rightleftarrows C_6H_5POCl^+ + Cl^-$$

обусловлены реакцией переноса иона хлора между молекулами растворителя [48, 49]

$$SeOCl_2 + SeOCl_2 \xrightarrow{Cl^-} \rightleftarrows SeOCl^+ + SeOCl_3^-$$

и это предположение служит основой для объяснения ряда реакций, приводящих к образованию хлоридных комплексов, а также для объяснения поведения растворов хлоридов тетраалкиламмония в оксихлориде фосфора в процессе электролиза. На катоде образуется полимерное соединение $(PO)_n$ [80], а хлор выделяется на аноде в соотношении, требуемом реакциями:

Катод: $3n[POCl_2]^+ + 3ne^- \longrightarrow (PO)_n + 2nPOCl_3$

Анод: $3nCl^- \longrightarrow {}^3/_2nCl_2 + 3ne^-$

Предложена также другая теория, объясняющая большинство реакций, обнаруженных в растворе, и не использующая предположение об аутоионизации растворителя [3, 8, 60, 62].

Ионизация растворенных соединений будет обсуждаться на примере оксихлорида фосфора, для которого имеется много данных. Несмотря на то что ионизация хлоридов тетраалкиламмония в этом растворителе, по-видимому, довольно полная, их диссоциация осуществляется частично [78, 81]. Это связано со сравнительно малой диэлектрической проницаемостью растворителя, которая благоприятствует образованию ионных пар и более высокоассоциированных ионных частиц даже при низких концентрациях. Функция Фуосса имеет линейный характер, что указывает на бинарное равновесие диссоциации [81]

$$(C_2H_5)_4NCl \rightleftarrows (C_2H_5)_4N^+ + Cl^-; \qquad K = 7 \cdot 10^{-4}$$

Эти данные объясняются нормальными подвижностями катионов и, таким образом, не подтверждают заключений, полученных из измерений чисел переноса, так как последние, по-видимому, обусловлены аутокомплексообразованием в системе $AlCl_3$ — $POCl_3$.

Триэтиламмонийхлорид в разбавленных растворах образует в приблизительно равных количествах как катионы $[Et_3NH]^+$, так и катионы $[Et_3NPOCl_2]^+$ [83]. Следовательно, координационные свойства протона и гипотетического иона $[POCl_2]^+$ по отношению к триэтиламину одинаковы [83, 84]

$$\begin{array}{ccc} [Et_3NH]^+ + POCl_3 & \rightleftarrows & [Et_3NPOCl_2]^+ + HCl \\ -Cl^- \uparrow\downarrow + Cl^- & & -Cl^- \uparrow\downarrow + Cl^- \\ Et_3NHCl & & Et_3N + POCl_3 \end{array}$$

Тетрахлороферрат(III) и гексахлороантимонат(V) тетраалкиламмония в оксихлориде фосфора ведут себя как электролиты с бинарным равновесием диссоциации. Комплексные ионы не сольватированы и не ассоциированы [81, 85].

Ионизация галогенидного иона акцептора типа хлорида сурьмы(V) в акцепторных галогенидных растворителях (гл. V), в нитрозилхлориде и в других оксигалогенидах с низкими донорными числами объясняется реакциями переноса иона галогена [48, 49, 85].

Механизм действия оксихлорида фосфора и аналогичных растворителей было предложено описывать таким же образом [61, 86, 87]; однако, по-видимому, решающим фактором, который следует учитывать, является взаимодействие между растворителем и растворенным веществом. Изучение обмена радиоактивным хлором между хлоридами тетраалкиламмония и оксихлоридом фосфора, а также оксихлоридом селена показало, что обмен происходит быстро [52, 88], что согласуется с результатами электрохимических исследований [78]. Подобным же образом мгновенно осуществляются реакции изотопного обмена в растворах ацетилхлорида [89]. Было найдено, что пентахлорид сурьмы и хлорид алюминия очень медленно обмениваются с оксихлоридом фосфора, используемым в качестве растворителя [52] при $c \sim 10^{-2}$ M, но в присутствии ионов хлора обмен происходит быстрее.

Изучение электропроводности растворов $Cl_5SbOPCl_3$ и других акцепторных сольватов в оксихлориде фосфора свидетельствует о бинарном равновесии диссоциации, в котором участвуют ионы с нормальными подвижностями [90]. Равновесие

$$Cl_5SbOPCl_3 \rightleftarrows [Cl_4SbOPCl_3]^+ + Cl^-$$

следует исключить, так как оно при добавлении ионов хлора сдвигалось бы в левую сторону. Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование показало [86, 91, 92], что при реакции с хлоридом тетраэтиламмония образуется соединение $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$, которое было выделено из раствора. Следовательно, действительное равновесие таково:

$$Cl_5SbOPCl_3 \rightleftarrows [SbCl_6]^- + [POCl_2]^+$$

или

$$2Cl_5SbOPCl_3 \rightleftarrows [SbCl_6]^- + [(POCl_3)_2SbCl_4]^+$$

и его можно рассматривать как реакцию обмена лигандов Sb — — O → Sb — Cl, осуществляющуюся посредством диссоциации. Эту реакцию лучше представить так:

$$[SbCl_6]^- + POCl_3 \rightleftarrows Cl_5SbOPCl_3 + Cl^-; \ K \sim 10^{-9}$$

Таким образом, координация хлора с сурьмой приводит к большей стабильности комплексных частиц, чем координация с кислородом [90]. При наличии ионов хлора обмен лигандов легко проходит до конца, приводя к образованию гексахлороантимонатов. В отсутствие ионов хлора реакция может осуществляться за счет незначительной аутоионизации растворителя или благодаря присутствию неизбежных примесей, например гидратированного хлористого водорода. Следовательно, образование хлоридных комплексов в оксихлориде фосфора отличается от их образования в жидком нитрозилхлориде, так как O-донорные свойства этих растворителей сильно различаются.

Особенности растворов хлорида железа(III) в оксихлориде фосфора заслуживают детального обсуждения. Растворы с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ *M* темно-красного цвета и содержат полимерные частицы, координированные через кислород [94]. После удаления растворителя из таких растворов получают аморфные вещества [95]. Более разбавленные растворы ($c \sim 10^{-3}$ *M*) еще имеют красную окраску, причем кроме сольватированных катионов и, возможно, тетрахлороферрат-ионов, которые вносят вклад в электропроводность таких растворов, они главным образом содержат мономерный сольватированный комплекс типа $Cl_3Fe(OPCl_3)_n$ [95]. Из таких растворов были получены соединения $Cl_3FeOPCl_3$ и $(FeCl_3)_2(OPCl_3)_3$. При дальнейшем разбавлении оксихлоридом фосфора ($c \sim 10^{-4}$ *M*) возникает желтая окраска, обусловленная присутствием ионов $[FeCl_4]^-$ [93, 95, 96]. Молярная электропроводность этих растворов выше, чем электропроводность более концентрированных растворов. Следует предположить, что устанавливаются следующие равновесия:

полимерные анионы полимерные катионы и недиссоциированный сольватный комплекс при $c \sim 10^{-3}M$	$\rightleftarrows$	$[FeCl_4]^- + [POCl_2]^+$ или $[H_3O]^+$ при $c \sim 10^{-4}M$

Такие же выводы были сделаны из данных электролиза в концентрированных растворах [97]. Мик и Драго [3] считают, что присутствие ионов $[FeCl_4]^-$ в разбавленных растворах обусловлено аутокомплексообразованием, которое было обнаружено в триметилфосфатных растворах хлорида железа(III) [3, 4], например

$$2FeCl_3 + nPOCl_3 \rightleftarrows [Cl_2Fe(OPCl_3)_n]^+ + [FeCl_4]^-$$

В этом случае обнаруживался бы спектр, характерный для сольватированных катионов железа; однако он существует только в тех случаях, когда либо к разбавленному раствору хлорида железа(III) ($c \sim 10^{-4}$ *М*) добавляют более сильный акцептор иона хлора, например хлорид сурьмы(V), что обусловлено реакцией

$$\underset{\text{Желтый}}{[FeCl_4]^-} + Cl_5SbOPCl_3 \rightleftarrows \underset{\text{Красный}}{Cl_3FeOPCl_3} + [SbCl_6]^-$$

либо при концентрировании раствора. Исходя из среднего донорного числа оксихлорида фосфора и из большей устойчивости хлоридных комплексов, можно ожидать, что в разбавленных растворах благодаря наличию ионов хлора в очищенном растворителе координация через атом кислорода может заменяться координацией через атом хлора. В *симм*-тетрахлорэтане хлорид железа(III) образует желтые растворы, что обусловлено присутствием комплекса $Cl_3Fe \cdot C_2H_2Cl_4$. Слабая координация в этом комплексе заменяется координацией с $POCl_3$ при добавлении последнего, что сопровождается образованием красных растворов, идентичных по спектрам растворам в оксихлориде фосфора при $c \sim 10^{-3}$ *М* или в присутствии пентахлорида сурьмы при $c \sim 10^{-4}$ *М*. Избыток тетрахлорэтана снова будет замещать слабокоординированный через атом кислорода $POCl_3$.

В растворах хлорида алюминия в оксихлориде фосфора наблюдается другое положение, возникающее из-за большей склонности хлорида алюминия координироваться через атом кислорода по сравнению с хлоридом железа(III). Как указывают результаты точных измерений электропроводности [96], высокое поверхностное натяжение и высокая вязкость, в растворе, по-видимому, присутствуют полимерные частицы. Кондуктометрическое, потенциометрическое, спектрофотометрическое и препаративное исследования показали, что в оксихлориде фосфора [98] и в дихлорфосфениловой кислоте [98] хлорид алюминия реагирует с образованием значительных количеств аутокомплексных ионов. Ионы хлора освобождаются при ионизации хлорида алюминия, обусловленной предпочтительной координацией с атомом кислорода растворителя. Эти ионы хлора могут реагировать с другими сольватированными молекулами, образуя хлоридные комплексы

$$Cl_3Al(OPCl_3)_n \xrightleftharpoons{POCl_3} [Cl_2Al(OPCl_3)_{n+1}]^+ + Cl^-$$

$$[Cl_2Al(OPCl_3)_{n+1}]^+ + POCl_3 \rightleftarrows [ClAl(OPCl_3)_{n+2}]^{2+} + Cl^-$$

$$2Cl_3Al(OPCl_3)_n + 2Cl^- \rightleftarrows 2[AlCl_4]^- + 2nPOCl_3$$

$$3Cl_3Al(OPCl_3)_n \rightleftarrows [ClAl(OPCl_3)_{n+2}]^{2+} + 2[AlCl_4]^- + 2n - 2POCl_3$$

Вследствие более высокой способности хлорида алюминия к координации через атом кислорода он взаимодействует с хлоридом желе-

за(III) главным образом по уравнению

$$Cl_3Al(OPCl_3)_3 + 2Cl_3Fe(OPCl_3) \rightleftarrows [ClAl(OPCl_3)_5][FeCl_4]_2$$

Из этих растворов было выделено соединение состава $AlCl_3(FeCl_3)_3 \cdot (POCl_3)_6$, для которого предположили такое строение $[Al(OPCl_3)_6][FeCl_4]_3$, однако структурных доказательств этого пока нет.

Хлорид бора(III) в оксихлориде фосфора [99] и дихлорфосфениловой кислоте [100] образует растворы с умеренной электропроводностью. Данные по электропроводности и отсутствие реакции с сильным донором иона хлора [99] в оксихлориде фосфора исключают образование соединения $[Cl_3POBCl_2]^+Cl^-$ в этом растворителе, но в $C_6H_5POCl_2$ с хлоридом железа(III) происходит реакция

$$Cl_2(C_6H_5)POBCl_3 + FeCl_3 \rightleftarrows [Cl_2(C_6H_5)POBCl_2][FeCl_4]$$

В диэтиловом эфире — растворителе с аналогичным DN_{SbCl_5} — ионизацию представили так [101]:

$$2(C_2H_5)_2OBX_3 \rightleftarrows [\{(C_2H_5)_2O\}_2BX_2]^+ + [BX_4]^-$$

Хлорид бора(III) в оксихлориде фосфора реагирует с донорами иона хлора, но если нет большого избытка оксихлорида фосфора, то никакого обмена меченого хлора не наблюдается между растворителем и BCl_3 [102].

Хлорид титана(IV) образует желтые растворы, спектр которых не зависит от концентрации растворенного вещества. При добавлении ионов хлора происходит ступенчатое замещение ими молекул растворителя [94, 103]

$$Cl_4Ti(OPCl_3)_2 + Cl^- \rightleftarrows [Cl_5TiOPCl_3]^- + POCl_3$$

$$[Cl_5Ti(OPCl_3)]^- + Cl^- \rightleftarrows [TiCl_6]^{2-} + POCl_3$$

При добавлении сильного акцептора типа $SbCl_5$ по уравнению

$$Cl_4Ti(OPCl_3)_2 + POCl_3 \rightleftarrows [Cl_3Ti(OPCl_3)_3]^+ + Cl^-$$

образуются ионы $[Cl_3Ti(OPCl_3)_3]^+$ [103, 104].

Полагают, что, так как оксихлорид селена имеет более высокую диэлектрическую проницаемость, диссоциация будет осуществляться в нем в большей степени, чем в оксигалогенидных соединениях фосфора, и что в растворах оксихлорида фосфора должны присутствовать ионные пары и более крупные ионные агрегаты. Степень диссоциации также будет зависеть от природы ионов: большие ионы с низким зарядом будут легче диссоциировать, чем небольшие ионы с высоким зарядом.

Предельная электропроводность умеренно концентрированных растворов хлорида железа(III) или хлорида алюминия достигается через несколько суток после их приготовления. Это свидетельствует

о том, что процесс, приводящий к уменьшению размеров молекул и предшествующий диссоциации, протекает медленно.

Химическая ассоциация с образованием хлорных мостиков маловероятна в хорошем донорном растворителе, таком, как дихлорфосфениловая кислота; однако молекулы растворителя могут играть важную роль в стабилизации полимерных структур. Эбулиоскопические измерения в растворах некоторых акцепторных хлоридов показывают более высокие молекулярные веса, чем те, которые рассчитаны для мономерных частиц [94]: кристаллизация из таких растворов осуществляется с трудом и осаждающиеся сольваты имеют аморфную или гелеподобную структуру. Различного рода равновесия в концентрированных растворах устанавливаются только в течение продолжительного времени. При охлаждении растворов хлорида алюминия в оксихлориде фосфора, насыщенных при более высокой температуре, образуются коллоидные растворы. Исследование природы частиц и устанавливающихся равновесий представляло трудную задачу.

Степень протекания реакций переноса иона хлора была подробно изучена спектрофотометрическими методами. Один из методов основан на четких различиях в спектрах между хлоридом железа(III), сольватированным растворителем, и хлоридом железа(III) с полностью координированными ионами хлора в оксихлориде фосфора [105] и в дихлорфосфениловой кислоте [100]

$$[R_4N][FeCl_4] + Cl_nMOPCl_3 \rightleftarrows [R_4N][MCl_{n+1}]^- + Cl_3FeOPCl_3$$

Другой метод основан на обесцвечивании (неионизированных) растворов трифенилхлорметана в чистых растворителях [106, 107]. В присутствии акцепторного соединения легко осуществляется ионизация [60, 106]

$$(C_6H_5)_3CCl + MCl_n \rightleftarrows [(C_6H_5)_3C]^+[MCl_{n+1}]^-$$

Гексахлорид вольфрама (единственный исследованный гексахлорид) в оксихлориде фосфора отрывает один ион хлора от доноров иона хлора [108]. Комплексный ион, по-видимому, имеет координационное число выше семи, что обусловлено дополнительной координацией растворителя; возможно, его состав имеет формулу $[Cl_7WOPCl_3]^-$, но при удалении растворителя он разлагается

$$[Cl_7WOPCl_3]^- \longrightarrow WCl_6 + Cl^- + POCl_3$$

Пока не найдено никаких доказательств образования иона $[WCl_8]^{2-}$. Пентахлориды, такие, как PCl_5, $SbCl_5$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ и, возможно, также $MoCl_5$, координируют один ион хлора, образуя гексакоординированные хлоро-комплексы. Тетрахлориды могут координировать один или два иона хлора, образуя, например, $[Cl_5TiOPCl_3]^-$ и $[TiCl_6]^{2-}$ соответственно [60, 62, 92, 103, 109, 110].

Все треххлористые соединения присоединяют только один ион хлора, образуя тетрахлорометаллаты, а двухлористые соединения могут координировать либо один, либо два иона хлора [60, 62].

Таблица 52

Координационные формы акцепторных хлоридов в оксихлориде фосфора и дихлорфосфениловой кислоте в присутствии трифенилхлорметана

Комплекс \ Растворитель	$POCl_3$	$C_6H_5POCl_2$
$[PCl_6]^-$	+	
$[PCl_{n<6}]^{p>1-}$	—	—
$[SbCl_6]^-$	+	+
$[SbCl_{n>6}]^{p<1-}$	—	—
$[TiCl_5]^-$	+	+
$[TiCl_{n>5}]^{p<1-}$	—	—
$[SbCl_5]^-$	+	+
$[SbCl_{n>5}]^{p<1-}$	—	—
$[BCl_4]^-$	+	+
$[BCl_{n>4}]^{p<1-}$	—	—
$[AlCl_4]^-$	+	+
$[AlCl_{n>4}]^{p<1-}$	—	—
$[FeCl_4]^-$	+	+
$[FeCl_{n>4}]^{n<1-}$	—	—
$[ZnCl_3]^-$	+	+
$[ZnCl_4]^{2-}$	—	—

Гексахлоро- и тетрахлорометаллатные ионы в растворах не сольватируются и не ассоциируются. Неспособность ди- и тетрахлоридов отрывать от трифенилхлорметана второй ион хлора показывает, что трифенилхлорметан — слабый донор иона хлора. В растворителе с более низким донорным числом, например в бензоилхлориде [29], от трифенилхлорметана можно оторвать два иона хлора. В более сильных донорных растворителях, в оксихлориде фосфора и в дихлорфосфениловой кислоте, для получения полностью координированных хлором анионов необходимо использовать более сильные доноры иона хлора, например тетраэтиламмонийхлорид.

Сродство акцепторных молекул к иону хлора в неводных донорных растворителях D можно выразить через константы равновесия реакций обмена растворитель — хлоридный лиганд в соответствующей среде [62]

$$Cl_nMD_m + pCl^- \rightleftarrows [MCl_{n+p}]^{p-} + mD$$

В растворителях с высокими донорными числами константы образования чрезвычайно малы, они увеличиваются с уменьшением донорных свойств молекул растворителя.

Таблица 53

Константы устойчивости $[(C_6H_5)_3C][MCl_{n+1}]$ в дихлорфосфениловой кислоте [107], оксихлориде фосфора [106] и бензоилхлориде [29] (для сравнения) при комнатной температуре

Хлорид \ Растворитель	$C_6H_5POCl_2$ (DN_{SbCl_5}=18,5)	$POCl_3$ (DN_{SbCl_5}=11,7)	C_6H_5COCl (DN_{SbCl_5}=2,3)
$ZnCl_2$	5	12	60
BCl_3	11	100	70
$AlCl_3$	0,2	14	1,5
$FeCl_3$	130	290	10 000
$TiCl_4$	5,3	16	58
$SnCl_4$	15,5	85	300
$SbCl_5$	39,4	110	10 000

Таблица 54

Приблизительные константы образования *K* комплекса $[(C_6H_5)_3C][HgCl_3]$ в растворителях с разными донорными числами

Растворитель	DN_{SbCl_5}	K	ε
$(C_4H_9O)_3PO$	25,6	10^{-4}	7
$C_6H_5POCl_2$	18,5	10^{-2}	26
$POCl_3$	11,7	10^{-1}	14
C_6H_5Cl	Низкое	7	5,6

Между диэлектрической проницаемостью и константой образования не обнаружено никакой связи; однако показано, что при уменьшении донорного числа растворителя константа образования увеличивается.

Высокие константы образования комплексов $[(C_6H_5)_3C][MCl_{n+1}]$ приблизительно соответствуют высоким значениям $-\Delta H$ образования хлоридных комплексов в данном растворителе с использованием тетраэтиламмонийхлорида в качестве донора иона хлора.

На степень координации иона хлора акцепторным хлоридом влияет природа донора иона хлора, так как ионизация трифенилхлорметана не осуществляется в донорном растворителе, но осуществляется в присутствии акцептора.

Акцепторные свойства сильных акцепторов электронной пары не зависят от свойств донора иона хлора, но слабые акцепторы, такие, как хлорид титана(IV) или $ZnCl_2$, сильнее взаимодействуют с ковалентными донорами иона хлора, чем с ионными хлоридами. В то же

Таблица 55

Теплоты реакции ($-\Delta H$) образования хлоро-комплексов из сольватов акцепторных хлоридов и тетраэтиламмонийхлорида в оксихлориде фосфора [111] и константы устойчивости K хлоро-комплексов в оксихлориде фосфора при 20°

Реакция	$-\Delta H$	K
$Cl_3Fe(OPCl_3)_n \rightarrow [FeCl_4]^-$	10,4	290
$Cl_5Sb(OPCl_3)_n \rightarrow [SbCl_6]^-$	9,6	110
$Cl_3B(OPCl_3)_n \rightarrow [BCl_4]^-$	5,7	100
$Cl_4Sn(OPCl_3)_n \rightarrow [SnCl_6]^{2-}$	7,2	85
$Cl_4Ti(OPCl_3)_n \rightarrow [TiCl_6]^{2-}$	1,1	16

Таблица 56

Относительная способность акцепторных хлоридов присоединять ион хлора (уменьшение сверху вниз) по отношению к $(C_6H_5)_3CCl$ или $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3CCl$ в $C_6H_5POCl_2$, $POCl_3$ и C_6H_5COCl

$C_6H_5POCl_2$	$POCl_3$	C_6H_5COCl
$FeCl_3$	$FeCl_3$	$FeCl_3$
$SbCl_5$	$SbCl_5$	$SbCl_5$
$SnCl_4$	BCl_3	$SnCl_4$
BCl_3	$SbCl_4$	BCl_3
$TiCl_4$	$TiCl_4$	$TiCl_4$
$ZnCl_2$	$AlCl_3$	$ZnCl_2$
$AlCl_3$	$ZnCl_2$	$SbCl_3$
$HgCl_2$	$HgCl_2$	$AlCl_3$
$SbCl_3$	$SbCl_3$	$HgCl_2$

Таблица 57

Способность акцепторных хлоридов присоединять ион хлора по сравнению с ковалентным $(C_6H_5)_3CCl$ и ионным $(C_2H_5)_4NCl$, рассчитанная на основании данных спектрофотометрических [93, 95] и потенциометрических [109] измерений в дихлорфосфениловой кислоте

Способность присоединять ион хлора (сверху вниз)			
$(C_6H_5)_3CCl$	$(C_2H_5)_4NCl$	$(C_6H_5)_3CCl$	$(C_2H_5)_4NCl$
$FeCl_3$	$FeCl_3$	$TiCl_4$	$HgCl_2$
$SbCl_5$	$SbCl_5$	$ZnCl_2$	$TiCl_4$
$SnCl_4$	$SnCl_4$	$AlCl_3$	$AlCl_3$
BCl_3	BCl_3	$HgCl_2$	$ZnCl_2$

время от ковалентного трифенилхлорметана они отрывают только один ион хлора, а от ионного тетраалкиламмонийхлорида — два.

Найденная устойчивость вторичных оксониевых хлорметаллатов

$$[SbCl_6]^- > [FeCl_4]^- > [AlCl_4]^- > [SnCl_6]^{2-} > [ZnCl_3]^-$$

в твердом состоянии уменьшается в таком же порядке, как устойчивость четвертичных оксониевых хлорметаллатов в воде [112, 113]. Единственное отличие в оксихлоридах представляют более сильные акцепторные свойства хлорида алюминия, который обладает высокой координационной способностью по отношению к донорам O и N также в растворах бензола и хлороформа, для которых был установлен следующий порядок [114]:

$$AlCl_3 > FeCl_3 > SnCl_4 > SbCl_5 > SbCl_3$$

Устойчивость сольватов в оксихлориде фосфора и дихлорфосфениловой кислоте изменяется в таком же порядке:

$$AlCl_3 > FeCl_3$$

В растворителях со средней донорной силой может происходить замещение молекулами донорного растворителя одного или большего числа ионов хлора в некоторых слабых акцепторных хлоридах. Таким образом, происходит ионизация, для поддержания которой обычно требуется присутствие очень сильных акцепторов иона хлора, таких, как $SbCl_5$ или $FeCl_3$. Так как замещение первого иона хлора происходит легче, чем замещение второго, то такие реакции в растворителе, донорная сила которого сравнима с донорной силой иона хлора и который имеет подходящее значение диэлектрической проницаемости, могут осуществляться ступенчато

$$MCl_n \rightleftarrows [MCl_{n-p}]^{p+} + pCl^-$$

Реакции такого типа были исследованы в оксихлориде фосфора и дихлорфосфениловой кислоте в присутствии таких акцепторов иона хлора, как хлорид железа(III) или хлорид сурьмы(V). Оказалось, что только тетраэдрические ионы PCl_4^+ не сольватированы, все другие ионы хлорония, по-видимому, должны быть сольватированы по крайней мере одной молекулой растворителя [8, 60, 62].

Большинство галогенидов образуют однозарядные катионы

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_4^+ + Cl^-$$

однако хлорид алюминия в оксихлориде фосфора [98, 105] и в дихлорфосфениловой кислоте [100, 109, 110] в присутствии хлорида железа(III) образует частицы $[AlCl]^{2+}$

$$AlCl_3(POCl_3)_3 + 2FeCl_3 \cdot POCl_3 \rightleftarrows [AlCl(OPCl_3)_5]^{2+} + 2[FeCl_4]^-$$

При частичном удалении растворителя из раствора, содержащего $AlCl_3$ и $FeCl_3$ в молярном соотношении 1 : 2, осаждается соедине-

Таблица 58

Координационные формы акцепторов ионов хлора в присутствии $SbCl_5$ или $FeCl_3$ в растворах оксихлорида фосфора или дихлорфосфениловой кислоты

Хлороний-ион \ Растворитель	$POCl_3$	$C_6H_5POCl_2$
$[WCl_5]^+$	—	—
$[PCl_4]^+$	+	+
$[PCl_{n<4}]^{p>1+}$	—	—
$[NbCl_4]^+$	+	
$[NbCl_{n<4}]^{p>1+}$	—	
$[TaCl_4]^+$	+	
$[TaCl_{n<4}]^{p>1+}$	—	
$[TiCl_3]^+$	+	+
$[TiCl_{n<3}]^{p>1+}$	—	—
$[SnCl_3]^+$	+	+
$[SnCl_{n<3}]^{p>1+}$	—	—
$[ZrCl_3]^+$	+	
$[ZrCl_{n<3}]^{p>1+}$	—	
$[SeCl_3]^+$	+	
$[SeCl_{n<3}]^{p>1+}$	—	
$[BCl_2]^+$	—	+
$[AlCl_2]^+$	—	—
$[AlCl]^{2+}$	+	+
$[FeCl_2]^+$	—	—
$[FeCl]^{2+}$	—	—
$[ZnCl]^+$	+	+
Zn^{2+}	+	+
$[HgCl]^+$	+	+
Hg^{2+}	—	—

ние $AlCl_3(FeCl_3)_3(POCl_3)_6$, которое, по-видимому, имеет строение $[Al(OPCl_3)_6][FeCl_4]_3$.

В системе $FeCl_3$ — $POCl_3$ не были обнаружены никакие хлорониевые соединения, хотя предполагалось, что они существуют [3]. Несмотря на то что хлорид алюминия и хлорид железа(III) обладают примерно одинаковым сродством к иону хлора, первый в гораздо большей степени склонен к координации через атом кислорода, чем второй.

Чтобы получить сведения о степени переноса иона хлора с образованием хлорониевых ионов и, следовательно, о донорной силе иона хлора хлоридов металлов в разных оксигалогенидных растворителях, были использованы потенциометрические и спектрофотометрические методы. Если хлорониевые ионы сольватируются, то растворитель с высоким донорным числом повышает донорные свойства иона хлора, а слабый донорный растворитель уменьшает их. Таким образом, донорная сила иона хлора данного хлорида в дихлорфосфениловой кислоте выше, чем в оксихлориде фосфора, и обычно слабо выражена в бензоилхлориде

$$C_6H_5POCl_2 > POCl_3 \gg C_6H_5COCl$$

Таблица 59

Относительная способность отдавать ионы хлора (по сравнению с $FeCl_3$) и присоединять ионы хлора (по сравнению с $(C_6H_5)_3CCl$) в оксихлориде фосфора и дихлорфосфениловой кислоте [8, 60, 62]

Дихлорфосфениловая кислота		Оксихлорид фосфора	
способность отдавать ион хлора [100]	способность присоединять ион хлора [107]	способность отдавать ион хлора [115]	способность присоединять ион хлора [106]
—	$HgCl_2$	—	$HgCl_2$
$AlCl_3$	$AlCl_3$	$AlCl_3$	$AlCl_3$
$TiCl_4$	$TiCl_4$	$ZnCl_2$	$ZnCl_2$
$ZnCl_2$	$ZnCl_2$	$TiCl_4$	$TiCl_4$
—	—	$HgCl_2$	
BCl_3	BCl_3	BCl_3	BCl_3
$SnCl_4$	$SnCl_4$	$SnCl_4$	$SnCl_4$

Расположение соединений в соответствии с их способностью быть донорами иона хлора (или относительной степенью ионизации) одинаково в оксихлориде фосфора и в дихлорфосфениловой кислоте, исключение составляют хлориды цинка и ртути. Относительная способность соединений быть донорами иона хлора в первом приближении обратно пропорциональна их способности быть акцепторами иона хлора; это подтверждает ту точку зрения, что сильное взаимодействие с молекулами растворителя увеличивает ионизацию (способность быть донором иона хлора) и уменьшает способность быть акцептором иона хлора.

Относительное расположение хлоридов цинка и титана(IV), установленное для оксихлорида фосфора, противоположно их расположению для дихлорфосфениловой кислоты, но обратная пропорциональность донорных и акцепторных свойств сохраняется в этих растворителях. Это различие можно объяснить, предположив влияние

растворителя, который противоположно действует на донорную и акцепторную функции [8, 62]. Способность хлорида цинка отдавать ионы хлора в дихлорфосфениловой кислоте сильнее, чем в оксихлориде фосфора, что объясняется различием в диэлектрической проницаемости этих растворителей и различием в сольватации, которая может в то же время подавлять способность к присоединению иона хлора в дихлорфосфениловой кислоте.

Главная причина обратной зависимости между донорной и акцепторной функциями по отношению к иону хлора связана со свойствами хлоридов. В табл. 60 в каждой паре хлоридов более сильный донор иона хлора в то же время выступает более слабым акцептором иона хлора, и наоборот, независимо от растворителя. Исключение составляют хлорид цинка(II), который сильнее, чем хлорид ртути(II), и как донор, и как акцептор иона хлора [8, 62].

Таблица 60

Сравнение донорных и акцепторных свойств по отношению к иону хлора некоторых пар хлоридов в растворителях $C_6H_5POCl_2$ и $POCl_3$

Донорные свойства по отношению к иону хлора	Акцепторные свойства по отношению к иону хлора
$ZnCl_2 > HgCl_2$	$ZnCl_2 > HgCl_2$
$AlCl_3 > BCl_3$	$BCl_3 > AlCl_3$
$AlCl_3 > GaCl_3$	$GaCl_3 > AlCl_3$
$TiCl_4 > SnCl_4$	$SnCl_4 > TiCl_4$
$PCl_5 > SbCl_5$	$SbCl_5 > PCl_5$
$SbCl_3 > SbCl_5$	$SbCl_5 > SbCl_3$

В оксигалогенидных системах можно использовать различные цветные индикаторы [17, 91, 117, 116]. В оксихлориде фосфора [118], тионилхлориде и ацетилхлориде [54] были исследованы сульфонфталеиновые индикаторы. Изменения окраски, обратимо осуществляющиеся при определенных значениях p_{Cl}, не зависят ни от природы растворителя, ни от природы растворенного вещества, изменяющего активность иона хлора в растворе. В среде с высокой активностью иона хлора растворы имеют слабую желтую окраску, а в среде с низкой активностью иона хлора — красную. Сильно кислые водные растворы также красного цвета.

Результаты препаративного исследования позволили сделать заключение, что катионы растворителя замещают фенольные атомы водорода в молекулах индикатора при растворении в оксихлориде фосфора с образованием хлористого водорода [118]. Полагают, что изменения окраски обусловлены реакциями переноса иона хлора:

$$[Ind(POCl_2)_2]^{2+} + Cl^- \rightleftarrows [Ind(POCl_2)]^+ + POCl_3$$

$$[Ind(POCl_2)_2]^{2+} + Cl^- \rightleftarrows [Ind(POCl_2)]^+ + POCl_3$$

$$\ce{[O=C6H4=C(C6H4SO3^-)-C6H4-OPOCl2 \cdot OPOCl2]^{+}} \xleftrightarrow{\text{Красный}} \ldots$$

$$\underset{-\mathrm{POCl_3}, +\mathrm{Cl^-}}{\overset{-\mathrm{Cl^-}, +\mathrm{POCl_3}}{\rightleftarrows}}$$

Жёлтый

Известно, что розовый цвет кристаллического фиолетового обусловлен резонансом между электронной системой фенильных групп и свободными электронными парами трех атомов азота диметиламиногрупп. При присоединении одного протона электронная пара одной диметиламино-группы удаляется из резонансной системы, что приводит к появлению спектра, аналогичного спектру малахитового зеленого. При присоединении двух следующих протонов спектр изменяется до спектра трифенилкарбониевого иона. Эти реакции обратимы, и известно, что они осуществляются не только в воде, но и в уксусном ангидриде [119], смеси уксусная кислота — диоксан [120], в тионилхлориде [55], в хлорпроизводных углеводородов [117], в оксихлориде фосфора [121, 122] и ацетилхлориде [116].

В то время как в воде для изменения окраски необходим очень большой избыток протонов, в оксихлориде фосфора требуются лишь небольшие количества акцепторов иона хлора. По-видимому, в этих реакциях происходит изменение типа координации акцепторных галогенидов от координации через атом кислорода (сольватация) к координации через атом азота, например:

$$\underset{\text{розовый}}{Cl_5SbOPCl_3 + [(CH_3)_2NC_6H_4C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]^+} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{зеленый}}{[Cl_5Sb(CH_3)_2NC_6H_4C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]^+ + POCl_3}$$

С пентахлоридом сурьмы полный спектр малахитового зеленого

образуется при молярном соотношении кристаллического фиолетового(CV): $SbCl_5 = 1 : 2$, а при соотношении 1 : 4 возникает спектр трифенилкарбониевого иона

$$[CV]^+Cl^- + 2MCl_n \rightleftarrows [CV(MCl_n)]^+[MCl_{n+1}]^-$$

Розовый Зеленый

$$[CV(MCl_n)]^+ + 2MCl_n \rightleftarrows [CV(MCl_n)_3]^+$$

Зеленый Желтый

Добавление ионов хлора приводит к образованию более стабильных хлоридных комплексов, что сопровождается, таким образом, обратным обменом лигандов и изменением окраски

$$[CV(MCl_n)_3]^+ + 2Cl^- \rightleftarrows [CV(MCl_n)]^+ + 2[MCl_{n+1}]^-$$

Желтый Зеленый

$$[CV(MCl_n)]^+ + 2Cl^- \rightleftarrows [CV]^+Cl^- + [MCl_{n+1}]^-$$

Зеленый Розовый

С более слабыми акцепторными галогенидами цветовые изменения осуществляются при различных молярных соотношениях.

Таблица 61

Изменение цвета кристаллического фиолетового (CV) в оксихлориде фосфора в присутствии акцепторных галогенидов

Акцепторные галогениды	Возникновение спектра малахитового зеленого при молярном соотношении $CV : MCl_n$	Возникновение спектра, трифенилкарбониевого иона при молярном соотношении $CV : MCl_n$
$SbCl_5$	2,0	4,0
$SnCl_4$	2,0	5,0
$InCl_3$	3,5	7,0
$AlCl_3$	3,0	10,0
BF_3	2,5	13,5
BCl_3	2,6	14,5
$TiCl_4$	8,5	30,0
PCl_5	30,0	?
H^+ в воде	~ 10 000	~ 10 000

Различные бромиды и иодиды в $POCl_3$ претерпевают сольволиз [123], например

$$(C_2H_5)_4NBr + POCl_3 \rightleftarrows (C_2H_5)_4NCl + POCl_2Br$$

а BCl_3 при реакции с дифторфосфениловой кислотой превращается во фторид [124]

$$2BCl_3 + 3PhPOF_2 \rightleftarrows 2BF_3 + 3PhPOCl_2$$

с последующим образованием аддукта.

Перманганат тетраэтиламмония в оксихлориде фосфора образует синий раствор, который может содержать ионы Mn^{3+}. При комнатной температуре он обесцвечивается в течение нескольких суток. Синий раствор количественно реагирует с четырьмя молями хлорида железа(III), в связи с чем было предложено следующее объяснение механизма [125]:

$$[MnO_4]^- \longrightarrow [MnCl_8]^- \longrightarrow MnCl_3 + Cl^- + 2Cl_2$$

$$Cl^- + FeCl_3 \longrightarrow [FeCl_4]^-$$

$$MnCl_3 + 3FeCl_3 \longrightarrow Mn^{3+} + 3[FeCl_4]^-$$

Хлорат тетраэтиламмония в оксихлориде фосфора образует желтый раствор и в этом растворе реагирует с одним эквивалентом хлорида железа(III), образуя тетрахлороферрат тетраэтиламмония [125].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 257 (1966).
2. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Rev. Chim. Min., 3, 941 (1966).
3. *Meek W. D.*, *Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., 83, 4322 (1961).
4. *Drago R. S.*, *Purcell K. F.*, Progr. Inorg. Chem., 6, 271 (1964).
5. *Drago R. S.*, *Purcell K. F.*, Chap. 5 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
6. *See Audrieth L. F.*, *Kleinberg J.*, Non-Aqueous Solvents, J. Wiley and Sons, New York, 1953.
7. *Payne D. S.*, Chap. 8 in Non-Aqueous Systems, Ed. T.C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
8. *Gutmann V.*, Halogen Chemistry, Ed. V. Gutmann, Vol. II, 399 ff., Academic Press, London-New York, 1967.
9. *Germann A. F. O.*, J. Phys. Chem., 28, 879 (1924).
10. *Germann A. F. O.*, J. Phys. Chem., **29**, 1148 (1925).
11. *Germann A. F. O.*, J. Am. Chem. Soc., 47, 2469 (1923).
12. *Germann A. F. O.*, Science, **61**, 70 (1925).
13. *Germann A. F. O.*, *Gagos K.*, J. Phys. Chem., **28**, 965 (1924).
14. *Germann A. F. O.*, *McIntyre G. H.*, J. Phys. Chem., **29**, 139 (1925).
15. *Germann A. F. O.*, *Taylor Q. W.*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1154 (1926).
16. *Germann A. F. O.*, *Timpany C. R.*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2275 (1925).
17. *Spandau H.*, *Brunneck E.*, Z. anorg. allg. Chem., **270**, 201 (1952).
18. *Spandau H.*, *Brunneck E.*, Z. anorg. allg. Chem., **278**, 197 (1955).
19. *Gutmann V.*, Mh. Chem., 85, 393 (1954).
20. *Gutmann V.*, Mh. Chem., 85, 404 (1954).
21. *Burg A. B.*, *Campbell G. W.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1964 (1948).
22. *Burg A. B.*, *McKenzie D. E.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3143 (1952).
23. *Paul R. C.*, *Singh D.*, *Sandhu S. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 315.
24. *Singh B.*, *Paul R. C.*, *Sandhu S. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 326.
25. *Jander G.*, *Schwiegk L.*, Z. anorg. allg. Chem., **310**, 1 (1961).
26. *Jander G.*, *Schwiegk L.*, Z. anorg. allg. Chem., **310**, 12 (1961).
27. *Gutmann V.*, *Tannenberger H.*, Mh. Chem., 88, 216 (1957).
28. *Gutmann V.*, *Tannenberger H.*, Mh. Chem., 88, 292 (1957).
29. *Gutmann V.*, *Hampel G.*, Mh. Chem., **92**, 1048 (1961).
30. *Gutmann V.*, *Utvary K.*, Mh. Chem., **89**, 186 (1958).
31. *Gutmann V.*, *Utvary K.*, Mh. Chem., **89**, 731 (1958).
32. *Gutmann V.*, *Utvary K.*, Mh. Chem., **90**, 751 (1959).
33. *Utvary K.*, *Gutmann V.*, Mh. Chem., **90**, 710 (1959).

34. *Gerding H., Konigstein J. A., van der Worm E. R.*, Spectrochim. Acta, **16**, 881 (1960).
35. *Gerding H., Houtgraaf H.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **72**, 21 (1953).
36. *Waddington T. C., Klanberg F.*, Z. anorg. allg. Chem., **304**, 186 (1960).
37. *Gutmann V.*, XVII Int. Congr. Pure and Applied Chem., Vol. I, 95, Butterworth, London, 1959.
38. *Greenwood N. N., Wade K.*, J. Chem. Soc., **1956**, 1527.
39. *Susz G. P., Wuhrmann J. J.*, Helv. Chim. Acta, **40**, 971 (1957).
40. *Cassimatis D., Susz B. P.*, Helv. Chim. Acta, **44**, 943 (1961).
41. *Seel F.*, Z. anorg. allg. Chem., **250**, 331 (1943).
42. *Seel F.*, Z. anorg. allg. Chem., **252**, 24 (1943).
43. *Seel F., Bauer H.*, Z. Naturf., **2b**, 397 (1947).
44. *Rasmussen S. E., Broch N. C.*, Chem. Comm., 289 (1965).
45. *Olah G. A., Kuhn S. J., Tolgyesy W. S., Baker E. B.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2733 (1962).
46. *Weiss R., Chevrier B.*, Chem. Comm., 145 (1967).
47. *Лебедев Н. Н.*, ЖФХ, **22**, 1505 (1948), Chem. Zbl. Erg., Bd. I, 1948, 381.
48. *Gutmann V., Lindqvist I.*, Z. phys. Chem., **203**, 250 (1954).
49. *Gutmann V.*, Svensk. Kem. Tidskr., **68**, 1 (1956).
50. *Lewis J., Wilkins R. G.*, J. Chem. Soc., **1955**, 56.
51. *Lewis J., Wilkins R. G.*, J. Chem. Soc., **1957**, 336, 1617.
52. *Lewis J., Wilkins R. G.*, Chem. Soc. Spec. Publ., № 10, p. 123 (1957).
53. *Paul R. C., Narula S. P., Meyer P., Gondal S. K.*, J. Sci. Ind. Res., **21B**, 552 (1962); C.A., 58, 6195 (1963).
54. *Gutmann V., Hubacek H.*, Mh. Chem., **94**, 1019 (1963).
55. *Rice R. V., Zuffanti S., Luder W. F.*, Anal. Chem., **24**, 1022 (1952).
56. *Bagnall K. W., Brown D., Colton R.*, J. Chem. Soc., **1964**, 3017.
57. *Hecht A.*, Z. anorg. allg. Chem., **254**, 37 (1947).
58. *Fowles G. W. A., Russ B. J.*, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 517.
59. *Smith G. B. L.*, Chem. Revs., **23**, 165 (1938).
60. *Gutmann V.*, Oesterr. Chem. Tzg., **62**, 326 (1961).
61. *Gutmann V.*, J. Phys. Chem., **63**, 378 (1959).
62. *Baaz M., Gutmann V.*, Chap. V in Friedel Crafts and Related Reactions, Ed. G. A. Olah, Vol. 1, Interscience, New York, 1963.
63. *Gutmann V., Mairinger F., Winkler H.*, Mh. Chem., **96**, 574 (1965).
64. *Gutmann V., Steininger A., Wychera E.*, Mh. Chem., **97**, 460 (1966).
65. *Wise J. R.*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1233 (1923).
66. *Agermann M., Andersson L. H., Lindqvist I., Zackrisson M.*, Acta Chem. Scand., **12**, 447 (1958).
67. *Lindqvist I., Nahringbauer G.*, Acta Cryst., **12**, 638 (1959).
68. *Groeneveld W. L.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 594 (1956).
69. *Lindqvist I., Brändén C. I.*, Acta Chem. Scand., **12**, 134 (1958).
70. *Lindqvist I., Brändén C. I.*, Acta Chem. Scand., **13**, 642 (1959).
71. *Brändén C. I., Lindqvist I.*, Acta Chem. Scand., **17**, 353 (1963).
72. *Brändén C. I.*, Acta Chem. Scand., **16**, 1806 (1962).
73. *Brändén C. I.*, Acta Chem. Scand., **17**, 759 (1963).
74. *Hermudsson Y.*, Acta Cryst., **13**, 656 (1959).
75. *Sheldon J. C., Tyree S. Y.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4775 (1958).
76. *Wartenberg E. W., Goubeau J.*, Z. anorg. allg. Chem., **329**, 269.
77. *Gutmann V., Wychera E.*, Mh. Chem., **96**, 828 (1965).
78. *Gutmann V., Baaz M.*, Mh. Chem., **90**, 239 (1959).
79. *Gutmann V.*, Mh. Chem., **83**, 159 (1952).
80. *Spandau H., Beyer A., Preugschat F.*, Z. anorg. allg. Chem., **306**, 13 (1960).
81. *Gutmann V., Baaz M.*, Electrochim. Acta, **3**, 115 (1960).
82. *Gutmann V., Himml R.*, Z. phys. Chem. (N.F.), **4**, 157 (1955).
83. *Baaz M., Gutmann V.*, Mh. Chem., **90**, 276 (1959).
84. *Baaz M., Gutmann V.*, Mh. Chem., **90**, 744 (1959).

85. *Gutmann V.*, Quart. Revs., **10**, 451 (1956).
86. *Gutmann V.*, Z. anorg. allg. Chem., **269**, 279 (1952).
87. *Gutmann V.*, Z. anorg. allg. Chem., **270**, 179 (1952).
88. *Lewis J.*, *Sowerby D. S.*, J. Chem. Soc., **1957**, 336.
89. *Fiorani M.*, *Riccoboni L.*, *Schiavon G.*, Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, **21**, 211 (1963); C.A., **60**, 11420**b** (1964).
90. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, Mc. Chem., **90**, 426 (1959).
91. *Gutmann V.*, *Mairinger F.*, Z. anorg. allg. Chem., **289**, 279 (1957).
92. *Gutmann V.*, *Mairinger F.*, Mh. Chem., **89**, 724 (1958).
93. *Gutmann V.*, *Baaz M.*, Mh. Chem., **90**, 271 (1959).
94. *Gutmann V.*, *Mairinger F.*, Mh. Chem., **92**, 720 (1961).
95. *Gutmann V.*, *Baaz M.*, *Hübner L.*, Mh. Chem., **91**, 537 (1960).
96. *Gutmann V.*, *Baaz M.*, Mh. Chem., **90**, 729 (1959).
97. *Cade J. A.*, *Kasrai M.*, *Ashton I. R.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2375 (1965).
98. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hübner L.*, *Mairinger F.*, *West T. S.*, Z. anorg. allg. Chem., **311**, 302 (1961).
99. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hübner L.*, Mh. Chem., **91**, 694 (1960).
100. *Baaz M.*, *Gutman V.*, *Hübner L.*, Mh. Chem., **92**, 135 (1961).
101. *Щеголева Т. А.*, *Шелудяков В.Д.*, *Михайлов Б. М.*, ДАН СССР, **152**, 888 (1963); C.A., **60**, 6455c (1964).
102. *Herber R. H.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 792 (1960).
103. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Talaat M. Y. A.*, Mh. Chem., **92**, 714 (1961).
104. *Bryntse G. A. R.*, *Lindqvist I.*, Acta Chem. Scand., **14**, 949 (1960).
105. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hubner L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 276 (1961).
106. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Masaguer J. R.*, Mh. Chem., **92**, 590 (1961).
107. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Masaguer J. R.*, Mh. Chem., **92**, 582 (1961).
108. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Talaat M. Y. A.*, Mh. Chem., **91**, 548 (1960).
109. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Talaat M. Y. A.*, *West T. S.*, Mh. Chem., **92**, 150 (1961).
110. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *West T. S.*, Mh. Chem., **92**, 164 (1961).
111. *Gutmann V.*, *Mairinger F.*, *Winkler H.*, Mh. Chem., **96**, 828 (1965).
112. *Klages F.*, *Meuresch H.*, *Steppich W.*, Ann. Chem., **592**, 81 (1955).
113. *Meerwein H.*, *Battenberg E.*, *Gold H. G.*, *Pfeil E.*, *Wilfert G.*, J. prakt Chem., **154**, 83 (1940).
114. *Hanke D. L.*, *Steigmann J.*, Anal. Chem., **26**, 1989 (1954).
115. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hübner L.*, Mh. Chem., **92**, 272 (1961).
116. *Singh J.*, *Paul R. C.*, *Sandhu S. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 845.
117. *Paul R. C.*, *Singh J.*, *Sandhu S. S.*, J. Ind. Chem. Soc., **36**, 305 (1959); C.A., **54**, 5323h (1960).
118. *Gutmann V.*, *Hubacek H.*, Mh. Chem., **94**, 1098 (1963).
119. *Sellés E.*, *Flores E. S.*, Galenica Acta (Madrid), 8, 291 (1955); C.A., **51**, 2234 (1957).
120. *Levi L.*, *Farmilo O. G.*, Anal. Chem,. **26**, 909 (1953).
121. *Gutmann V.*, *Hubacek H.*, *Steininger A.*, Mh. Chem., **95**, 678 (1964).
122. *Gutmann V.*, Oest. Chem., Ztg., **65**, 273 (1964).
123. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, Mh. Chem., **90**, 256 (1959).
124. *Gutmann V.*, *Imhof J.*, *Mairinger F.*, unpublished.
125. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hübner L.*, Mh. Chem., **92**, 707 (1961).

Глава VII

Некоторые донорные растворители

Растворители с низкими или средними донорными числами — наиболее подходящая среда для проведения реакций обмена лигандов и для получения таким способом различных комплексных соединений. Растворители с сильно выраженными донорными свойствами обладают повышенной растворяющей способностью, что содействует образованию очень стабильных сольватных комплексов [1—3].

Вода ($DN_{SbCl_5} \sim 18$) находится на границе между растворителями со средними и высокими донорными свойствами, и поэтому ее широко используют в качестве растворителя в химии координационных соединений. Вода очень реакционноспособна, а ее ионы гидроксила чрезвычайно активно координируются, поэтому она превращает многие акцепторные соединения в гидроксо-комплексы и, таким образом, препятствует образованию различных других комплексных частиц.

Известно много других растворителей со средними донорными свойствами, например нитробензол ($DN_{SbCl_5} = 4{,}4$) и нитрометан ($DN_{SbCl_5} \sim 2{,}7$), уксусный ангидрид ($DN_{SbCl_5} \sim 10{,}5$), ацетонитрил ($DN_{SbCl_5} = 14{,}1$), сульфолан ($DN_{SbCl_5} = 14{,}8$), пропандиол-1,2-карбонат ($DN_{SbCl_5} = 15{,}1$), ацетон ($DN_{SbCl_5} = 17{,}0$). К донорным растворителям, которые можно поместить между растворителями со средними и сильными донорными свойствами, также можно отнести алкилацетаты и такие эфиры, как диэтиловый, диоксан или тетрагидрофуран. Все эти растворители никогда не удается полностью обезводить, а вода имеет очень большое значение, даже если она присутствует в следовых количествах. Вода влияет на донорно-акцепторные равновесия, например в ацетонитриле, который не удается полностью освободить от ее следов, так что даже очищенный ацетонитрил все еще представляет собой 10^{-4} M раствор воды в этом растворителе [4].

С другой стороны, растворители с высокими донорными числами, такие, как триалкилфосфаты, диметилформамид, диметилсульфоксид или пиридин, успешно конкурируют с донорными тенденциями небольших количеств воды, присутствующей в их растворах. Действительно, некоторые сольватные соединения можно приготовить даже в водных растворах. Всегда, если необходимо удалить воду, следует использовать растворители с высокими донорными числами,

но их применение в химии координационных соединений ограничивается реакциями, в которых участвуют сильные конкурирующие лиганды.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют эту и некоторые другие особенности неводных растворов. Все из обсуждаемых растворителей, кроме дихлорэтана и ацетонитрила, являются донорами кислорода.

1. 1,2-Дихлорэтан [$DN_{SbCl_5} = 0{,}1$]

1,2-Дихлорэтан — растворитель со слабыми координационными свойствами; его используют в качестве среды для калориметрических измерений в донорно-акцепторных реакциях [5, 6]. В 1,2-дихлорэтане растворимы некоторые ковалентные соединения.

Таблица 62

Некоторые физические свойства 1,2-дихлорэтана

Температура плавления, °C	−35,87
Температура кипения, °C	83,48
Плотность при 30°, *г·см*$^{-3}$	1,23831
Вязкость при 30°, *спуаз*	0,730
Диэлектрическая проницаемость при 20°	10,6
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$3 \cdot 10^{-10}$
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	7,517
Дипольный момент, *дебай*	1,75 (бензол)
Донорное число	0,1
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	21,16

Несмотря на то что донорное число 1,2-дихлорэтана очень мало, хлорид железа(III) образует в нем желтые растворы, что обусловлено слабым взаимодействием между растворенным веществом и растворителем. 1,2-Дихлорэтан, входящий в состав этого слабого комплекса, замещается при добавлении к раствору относительно более сильного донора, такого, например, как оксихлорид фосфора [7].

1,2-Дихлорэтан был использован для исследования процессов комплексообразования различными акцепторными галогенидами, такими, как $SbCl_5$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaBr_3$ и $GaCl_3$, с *транс*-азобензолом, *п*-хлоразобензолом и *п*-нитроазобензолом [8, 9]. На основании данных, полученных из спектров в видимой и инфракрасной областях, были сделаны выводы о структуре этих соединений, а также рассчитаны константы их образования.

Таким образом, 1,2-дихлорэтан служит подходящим растворителем для изучения слабых комплексов при условии, что реагенты достаточно растворимы в нем.

2. Нитрометан (NM) [DN_{SbCl_5} = 2,7] и нитробензол (NB) [DN_{SbCl_5} = 4,4]

Таблица 63

Некоторые физические свойства нитрометана (NM) и нитробензола (NB)

	NM	NB
Температура плавления, °C	−28,5	5,8
Температура кипения, °C	+101	210,8
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	1,130	1,193
Вязкость при 30°, *спуаз*	0,612	1,634
Диэлектрическая проницаемость при 30°	35,9	34,8
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	10^{-7}	10^{-7}
Донорное число, DN_{SbCl_5}	2,7	4,4
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	8,126	9,749
Дипольный момент, *дебай*	3,54 (газ)	4,23 (газ)
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	21,71	20,14

Нитрометан и нитробензол — ценные растворители со слабыми донорными свойствами. Однако нитрометан трудно поддается очистке, а нитробензол поглощает в видимой области спектра. Галогениды тетраалкиламмония мало растворимы в них, и эти растворы проводят электрический ток, так как благодаря высоким диэлектрическим проницаемостям этих растворителей в них поддерживается достаточная диссоциация [10].

Акцепторные галогениды обычно растворимы. Были получены сольваты следующих соединений: $SbCl_5$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiF_4, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$ и $ZnCl_2$. Исследование электропроводности свидетельствует о наличии взаимодействия с $SnCl_4$, $AsCl_3$ и $SbCl_3$. Электропроводность растворов уменьшается в таком порядке: $SbCl_5 > SnCl_4 > TiCl_4 > AlCl_3$, а для протонных кислот порядок следующий: $HSO_3F > H_2SO_4 > HCOOH > CH_3COOH$ [11]. Было выдвинуто предположение, что в чистых жидкостях существует равновесие аутоионизации [11]

$$CH_3NO_2 \rightleftarrows CH_2NO_2^- + H^+$$

$$C_6H_5NO_2 \rightleftarrows C_6H_4NO_2^- + H^+$$

Галогениды переходных металлов обычно мало растворимы. Растворимость хлорида никеля меньше, чем растворимость хлорида кобальта [12], и известно, что вообще их растворимости возрастают при увеличении донорного числа растворителя

$$C_2H_4Cl_2 < NB < AN < TMP < DMF < DMSO$$

С нитрометаном хлорид кобальта(II) образует тетраэдрический дисольват [12], который в отличие от диметилформамидных соединений [13] в таком же растворе в нитрометане [13] не проводит электрический ток

$$CoCl_2 + 2NM \rightleftarrows CoCl_2(NM)_2$$

В присутствии доноров иона хлора легко образуются хлоро-комплексы, а именно $[CoCl_3]^-$ и $[CoCl_4]^{2-}$ [13а, 13б]. Подобным же образом $CoBr_2$, CoI_2, $Co(N_3)_2$ и $Co(NCS)_2$ в нитрометане не проводят электрический ток, а $Co(CN)_2$ в нем почти нерастворим. Комплексы

$$[CoBr_3]^-, [CoBr_4]^{2-}, [CoI_3]^-, [CoI_4]^{2-}, [Co(N_3)_4]^{2-},$$
$$[Co(NCS)_4]^{2-}, [Co(CN)_4]^{2-} \text{ и } [Co(CN)_5]^{3-}$$

количественно образуются в присутствии стехиометрически требуемых количеств соответствующих ионов галогена или псевдогалогена. Подобно иону Co^{2+} ведет себя ион VO^{2+} [13в].

Описан спектр поглощения и опубликованы данные по электропроводности безводных растворов хлорида железа(III) в чистом нитрометане [14]. Для объяснения этих данных предположили, что осуществляется один из двух процессов, описываемых следующими уравнениями [14]:

$$Fe_2Cl_6 \rightleftarrows \text{комплекс} \rightleftarrows [FeCl_4]^- + [FeCl_2]^+$$

или

$$Fe_2Cl_6 \rightleftarrows \text{комплекс} \rightleftarrows [Fe_2Cl_5]^+ + Cl^-$$

Из красновато-коричневых флуоресцирующих растворов хлорида железа(III) с концентрацией 10^{-2} *M* хлопьями выпадает красновато-коричневый осадок неизвестного состава, а закон Бера в них не соблюдается даже в разбавленном состоянии [14]. Следовательно, в растворах, по-видимому, присутствуют полимерные частицы, обнаруженные в растворах хлорида железа(III) в оксихлориде фосфора [15], донорные свойства которого несколько лучше, чем нитрометана [2, 3].

В нитробензоле главным образом электрохимическими методами были исследованы многочисленные системы, в основном галогениды соответствующих элементов. Сравнительно недавно были исследованы системы $SnBr_4$ — $AlBr_3$ и $SbCl_5$ — $AlCl_3$ [16], в которых не было обнаружено никаких соединений, и система $AlBr_3$ — THF [17], в которой, как было показано, образуется аддукт состава 1 : 2.

Nb_2Cl_{10} в растворах нитрометана [18] или четыреххлористого углерода имеет димерное строение, так как для разрыва хлорных мостиков требуется больше энергии, чем выделяется при взаимодействии с растворителем; в более сильных донорных растворителях, например в ацетонитриле, он мономерен [18].

Желтый спектр трифенилхлорметана в нитрометане соответствует спектру трифенилкарбониевого иона [19], который, как известно, образуется в присутствии акцепторных соединений. Поккер [20] показал, что, действительно, в таких растворах присутствует хлористый водород, который, следовательно, может вызывать ионизацию трифенилхлорметана в нитрометане.

В заключение можно сказать, что нитрометан — очень ценный растворитель для образования различных комплексных соединений.

3. Уксусный ангидрид (АА) [$DN_{SbCl_5} = 10{,}5$]

Свойства уксусного ангидрида в качестве растворителя очень подробно описаны в обзоре [21]. В уксусном ангидриде обычно растворимы ацетаты и иодиды щелочных металлов, ацетилгалогениды, галогениды фосфора(III), мышьяка(III), сурьмы(V) и другие акцепторные соединения, а также многие ковалентные соединения.

Таблица 64

Некоторые физические свойства уксусного ангидрида

Температура плавления, °C	−73,0
Температура кипения, °C	140,0
Плотность при 20°, *г·см*$^{-3}$	1,08107
Вязкость при 25°, *спуаз*	0,85
Диэлектрическая проницаемость при 20°	22,1
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$5\cdot10^{-7}$
Дипольный момент, *дебай*	2,8 (газ)
Донорное число DN_{SbCl_5}	10,5
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	9,393
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	22,86

Ионные реакции, протекающие в уксусном ангидриде, объясняли на основании предположения о равновесии аутоионизации [22]:

$$(CH_3CO)_2O \rightleftarrows CH_3CO^+ + CH_3COO^-$$

Электропроводность ацетилгалогенидов очень невелика, но они могут реагировать с ацетатами щелочных металлов, образуя нерастворимые галогениды щелочных металлов

$$CH_3COCl + CH_3COOK = KCl\downarrow + (CH_3CO)_2O$$

Эти реакции были исследованы методами кондуктометрического, потенциометрического [22], а также амперометрического титрования [23].

По своим донорным свойствам уксусный ангидрид напоминает оксихлорид фосфора, описанный в предыдущей главе. Известно,

что с акцепторными соединениями он образует многочисленные аддукты, такие, как тугоплавкий $SnCl_4(AA)_2$ [24], а также $TiCl_4(AA)_2$, $SO_3 \cdot AA$, $SbCl_5 \cdot AA$ [25, 26], $MoCl_5 \cdot AA$, $FeCl_3 \cdot AA$, $AlCl_3 \cdot AA$ и $TeCl_4(AA)_2$ [27]. При комплексообразовании с хлоридом олова(IV) в ИК-спектрах не наблюдается какого-либо заметного сдвига полосы $C=O$ [24].

Можно было бы ожидать, что эти соединения при добавлении доноров иона хлора будут легко превращаться в соответствующие хлоро-комплексы, однако такие исследования в уксусном ангидриде еще не выполнены.

С основаниями Льюиса, такими, как пиридин, хинолин и α-пиколин, также образуются аддукты состава 1 : 1. Предполагается, что они имеют ионное строение, как, например,

$$[C_5H_5NCH_3CO]^+[CH_3COO]^-$$

однако доказательств их структуры пока еще нет. В уксусном ангидриде при помощи цветных индикаторов, таких, как кристаллвиолет, малахитовый зеленый или бензантрен [27], были исследованы реакции между акцепторными соединениями и азотистыми основаниями. Им было дано объяснение, которое подтверждало аутоионизацию уксусного ангидрида, однако продукты этих реакций не были выделены и идентифицированы. Эти реакции можно также рассматривать как реакции замещения, посредством которых в координационном соединении происходит замена более слабого донора АА более сильным донорным N-основанием

$$X_nMO(COCH_3)_2 + C_5H_5N = X_nMC_5H_5N + (CH_3CO)_2O$$

Протонные кислоты типа HSO_3F, HSO_3Cl, $Cl_2HCCOOH$ образуют твердые аддукты, которые в уксусном ангидриде можно протитровать основаниями, используя цветные индикаторы [28]. Окислы, карбонаты, оксалаты, формиаты, сульфиты и нитраты многих элементов в уксусном ангидриде превращаются в соответствующие ацетаты [29].

Пентахлорид фосфора в уксусном ангидриде подвергается сольволизу по уравнению [30]'

$$(CH_3CO)_2O + PCl_5 \longrightarrow 2CH_3COCl + POCl_3$$

Реакции

$$MCl_n + nLiClO_4 \rightleftarrows M(ClO_4)_n + nLiCl$$

были изучены потенциометрически с применением электрода Ag/ацетат Ag в 0,1 *M* растворе $LiClO_4$ в уксусном ангидриде [31].

Иод в уксусном ангидриде восстанавливается электрохимически на платиновом электроде, образуя трииодид-ион [32]. Бромид сурьмы(III) и хлорид мышьяка(III) в уксусном ангидриде восстанавливаются электролитически до элементов, в то время как бромид ртути(II) восстанавливается на катоде до Hg_2Br_2 [33].

4. Ацетонитрил (AN) [DN_{SbCl_5} = 14,1]

Ацетонитрил — растворитель с очень разнообразными свойствами [34]. При обычных условиях — это жидкость, с ним легко обращаться, и он имеет относительно высокую диэлектрическую проницаемость. Молекулы этого растворителя сильно полярны и имеют линейное строение. Благодаря среднему значению донорного числа [1] 14,1 он хорошо растворяет соединения различных классов, и в то же время в нем осуществимы многочисленные реакции обмена лигандов [3]. Данные, полученные из измерений магнитной восприимчивости, позволили заключить, что ацетонитрил можно рассматривать как лиганд, который может образовывать слабую π-связь.

Несмотря на то что донорное число ацетонитрила меньше, чем донорное число дихлорфосфениловой кислоты [1] (описанной в предыдущей главе), он способен сильно сольватировать ионы металлов и акцепторные молекулы. Этому, несомненно, значительно способствуют благоприятные стерические свойства ацетонитрила. Таким образом, в нем растворяются и ионизируются многочисленные классы соединений, а его высокая диэлектрическая проницаемость способствует их значительной диссоциации. Поэтому в его растворах осуществимы многочисленные ионные реакции.

Таблица 65

Физические свойства ацетонитрила

Температура плавления, °C	−45,7
Температура кипения, °C	81,6
Плотность, *г·см*$^{-3}$	0,7767
Вязкость при 30°, *спуаз*	0,3448
Донорное число DN_{SbCl_5}	14,1
Диэлектрическая проницаемость при 20°	38,8
Удельная электропроводность при 20°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	10^{-8}
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	7,827
Дипольный момент, *дебай*	3,2
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	22,09

Ацетонитрил обладает бо́льшим сродством к протону, чем вода, которая в его растворах ведет себя подобно основанию [35]. Хлорная кислота в ацетонитриле ведет себя как сильная кислота [36], молекулы которой не связаны в какой-либо заметной степени водородными связями. Таким образом, ацетонитрил — это растворитель, обладающий очень низкими протоно-донорными (кислотными) свойствами, основность которого отличается от основности воды примерно на пять порядков.

С другой стороны, его донорные свойства похожи на донорные свойства воды, хотя несколько слабее. Подобно воде, ацетонитрил обладает благоприятными стерическими свойствами, способствующими образованию сольватированных ионов металлов и других донорно-акцепторных соединений; атом азота в молекуле ацетонитрила ведет себя как донорный атом [34].

С кислотами Льюиса, такими, как $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BCl_3, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, BBr_3, $AlBr_3$, $GaBr_3$ и BF_3, ацетонитрил образует комплексы [34]. Спектрофотометрическим методом в ацетонитриле были изучены реакции обмена лигандов с *транс*-азобензолом, *п*-диметиламиноазобензолом и *п*-метоксиазобензолом [4]. Было установлено, что спектры не зависят от природы акцептора и почти идентичны спектрам всех протонированных азосоединений. Когда в ацетонитрильном растворе, содержащем потенциальный полидентатный донор — *п*-диметиламиноазобензол, в большом избытке присутствует такой сильный акцептор, как пятихлористая сурьма, она координирует два атома азота — один из азо-группы, а второй из амино-группы. Присутствие даже небольших количеств воды, донорные свойства которой сильнее, чем донорные свойства ацетонитрила [4], значительно влияет на это равновесие

$$BF_3 \cdot CH_3CN + H_2O \rightleftarrows BF_3 \cdot OH_2 + CH_3CN; \qquad K \sim 10^{-3}$$

$$SbCl_5 \cdot CH_3CN + H_2O \rightleftarrows SbCl_5 \cdot OH_2 + CH_3CN; \qquad K \sim 10^{-4}$$

Здесь невозможно перечислить все сольватные комплексы ацетонитрила; ссылки на некоторые из этих соединений будут сделаны ниже. Большинство ионов переходных металлов образуют частицы, координированные шестью молекулами растворителя. Так как энергия сольватации достаточно высока, то очень много соединений растворяется в ацетонитриле, но при этом многие лиганды могут замещать координированные молекулы растворителя. Были осуществлены [37] реакции обмена лигандов следующего типа:

$$BCl_3 \cdot AN + L \rightleftarrows BCl_3L + AN$$

При этом был установлен такой порядок доноров:

$$\text{пиридин} > \text{тетрагидрофуран} > AN$$

Для изучения образования хлоро-комплексов различных акцепторных хлоридов в качестве источника ионов хлора был использован трифенилхлорметан, который в чистом растворителе не ионизирован [38]. Было показано, что ионизации трифенилхлорметана способствуют только акцепторные соединения [39]. Гексахлорантимонат трифенилкарбония в кристалле имеет ионное строение с «пропеллерообразной» структурой [40] катиона.

Было найдено, что большинство акцепторных хлоридов, в том числе тетрахлориды титана(IV) и олова(IV), в растворе ацетонитрила отрывают от трифенилхлорметана один ион хлора. Но хлориды цир-

кония(IV) и германия(IV) присоединяют по два иона хлора, образуя гексахлорометаллаты. Тщательный анализ данных показал, что происходит образование внутрисферных комплексов, в которых недиссоциированные ионные пары не разделены сольватными оболочками [38]

$$(C_6H_5)_3CCl + MCl_n \rightleftarrows [(C_6H_5)_3C]^+[MCl_{n+1}]^-$$

Установлено, что какой-либо значительной электролитической диссоциации при этом не происходит, и обнаруженная в растворах молярная электропроводность, возможно, обусловлена присутствием ионизированных акцепторных сольватов, которые не превратились в хлоро-комплексы. Электропроводность раствора пентахлорида сурьмы объясняется реакцией диссоциации [41, 42]

$$2Cl_5Sb \cdot NCCH_3 \rightleftarrows [Cl_4Sb(NCCH_3)_2]^+ + [SbCl_6]^-$$

Хлорид титана(IV) присоединяет только один ион хлора, но анализ данных свидетельствует об образовании димерного аниона [38]

$$2TiCl_4(AN)_2 + 2Cl^- \rightleftarrows [Ti_2Cl_{10}]^{2-} + 4AN$$

который, по-видимому, имеет структуру с хлоридными мостиками

$$\left[Cl_4Ti \begin{matrix} Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \end{matrix} TiCl_4 \right]^{2-}$$

Полученные данные (табл. 66) показывают, что вследствие средней величины донорного числа растворителя сила акцепторов дифференцируется в ацетонитриле, так как между способностью к координации растворителя и константой образования галогено-комплекса существует обратная зависимость [43].

Таблица 66

Константы образования хлоро-комплексов $[(C_6H_5)_3C]^+[MCl_{n+1}]^-$, полученных из различных акцепторных хлоридов в ацетонитриле ($DN_{SbCl_5} = 14,1$) и дихлорфосфениловой кислоте ($DN_{SbCl_5} = 18,5$) [1, 43]

Акцепторный хлорид	AN	$C_6H_5POCl_2$
$ZnCl_2$	1,84	0,72
$HgCl_2$	1,64	−0,7
BCl_3	1,32	1,03
$AlCl_3$	1,75	−0,72
$GaCl_3$	4,8	
$SbCl_3$	0,7	−1,6
$SnCl_4$	4,3	1,2
$TiCl_4$	1,9	0,7
$SbCl_5$	5,1	1,6

Таким образом, константы образования всех хлоро-комплексов в ацетонитриле выше, чем в дихлорфосфениловой кислоте. Следует отметить, что в оксигалогенидных системах BCl_3 — более сильный акцептор иона хлора, чем $AlCl_3$; в ацетонитриле наблюдается обратный порядок: хлорид алюминия в ацетонитриле легче отнимает ионы хлора, чем в оксигалогенидах. Это еще раз подтверждает предпочтительную координацию хлорида алюминия с соединениями, в которых донорным атомом является кислород, что также проявляется в его сильном взаимодействии с кетонами [44].

Константы образования хлоро-комплексов в ацетонитриле — величины такого же порядка, как в воде. В то время как в воде наблюдается приведенный ниже порядок образования хлоро-комплексов

$$HgCl_2 > ZnCl_2$$

в ацетонитриле он меняется на обратный

$$ZnCl_2 > HgCl_2$$

что подтверждает хорошо известное высокое сродство по отношению к N-донорам иона ртути(II) — металла класса б [45].

Для объяснения результатов, приведенных на рис. 10, предположили, что акцепторные свойства по отношению к иону хлора перечисленных хлоридов складываются из следующих эффектов [43, 46]:

а) *Лигандный эффект*: хлориды и хлоро-комплексы, не имеющие неподеленных электронных пар и содержащие нечетное число лигандов (три или пять),— сильные акцепторы иона хлора ($GaCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $[SnCl_5]^-$), в то время как соединения с четным числом (два или четыре) лигандов (также без неподеленных электронных пар) — слабые акцепторы иона хлора ($GeCl_4$).

б) *Лигандный эффект неподеленной электронной пары*: при обсуждении структуры неподеленные электронные пары можно рассматривать как псевдолиганды. В реакциях комплексообразования в ацетонитриле они, по-видимому, также ведут себя как псевдолиганды. Тетрахлориды с одной неподеленной электронной парой, такие, как хлорид теллура(IV), а также трихлориды с двумя неподеленными электронными парами, такие, как трихлорид иода, ведут себя как псевдопентахлориды, которые в соответствии с лигандным эффектом обладают большим сродством к иону хлора. Трихлориды, которые ведут себя как псевдотетрахлориды (что объясняется наличием одной неподеленной электронной пары, например $AsCl_3$ или $SbCl_3$), гораздо более слабые акцепторы иона хлора, чем хлориды галлия(III) или индия(III), потому что их следует рассматривать как псевдотетрахлориды. Таким образом, для объяснения лигандного эффекта (а) следует учитывать суммарное число лигандов и псевдолигандов (неподеленных электронных пар) [47].

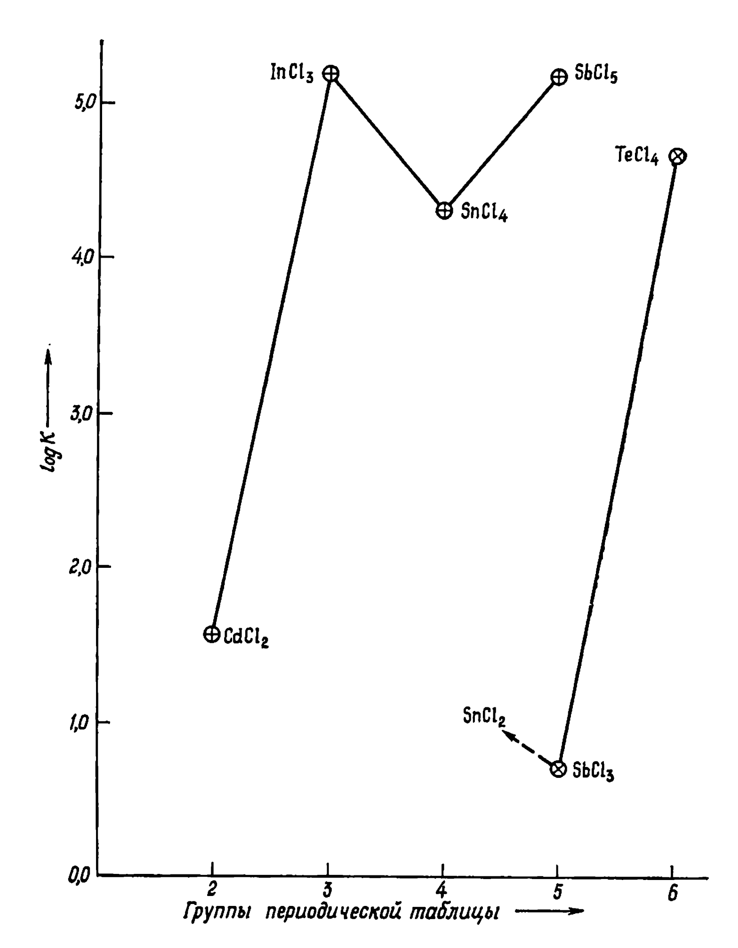


Рис. 10. Константы образования хлоро-комплексов из $(C_6H_5)_3CCl$ и некоторых хлоридов в ацетонитриле.

в) *Эффект экранирования псевдолиганда (неподеленной электронной пары)*: псевдо-*н*-хлорид — более слабый акцептор иона хлора, чем соответствующий истинный *н*-хлорид, так как вклад псевдолиганда в сродство к иону хлора молекулы или иона меньше, чем истинного лиганда ($TeCl_4 < SbCl_5$, а $SbCl_3 < SnCl_4$).

г) *Эффект заряда*: в некоторых растворителях с низкой или средней диэлектрической проницаемостью практически не наблюдается образования свободных ионов. Некоторые ди- и тетрагалогениды не образуют тетра- и гексахлорометаллатов соответственно, а предпочитают достигать устойчивого координационного числа посредством димеризации с образованием хлорных мостиков. Так,

$[TiCl_5]^-$ в растворе ацетонитрила димерен

$$2TiCl_4 + 2Cl^- \xrightarrow{\text{ацетонитрил}} [Ti_2Cl_{10}]^{2-}$$

В присутствии неподеленных электронных пар их лигандный эффект может подавляться эффектом экранирования и влиянием заряда.

д) *Влияние объема*: увеличение размера центрального атома акцепторного хлорида увеличивает его акцепторную способность, но подавляет лигандный эффект (а) и эффект заряда (г). $BCl_3 < AlCl_3 < GaCl_3 < InCl_3 > TlCl_3$. Как видно из приведенного примера, максимальное сродство обнаружено у хлоридов пятого периода периодической системы.

Наложением всех перечисленных эффектов можно объяснить наблюдаемые константы образования однозарядного комплекса трифенилхлорметана в ацетонитриле:

$K > 10^5$:	$InCl_3$, $SbCl_5$, $GaCl_3$, $InCl_3$
$K: 10^5 - 10^4$:	$TeCl_4$, $SnCl_4$
$K: 10^4 - 10^3$:	$PbCl_4$, $TaCl_5$, $NbCl_5$
$K: 10^3 - 10^2$:	$TlCl_3$
$K: 10^2 - 10^1$:	$TiCl_4$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $HgCl_2$, $CdCl_2$, BCl_3
$K: 10^1 - 1$:	$BiCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$, PCl_5
$K < 1$:	$AsCl_3$, $SiCl_4$, PCl_3, $< CCl_4 >$

Было показано, что в оксихлориде фосфора, донорное число которого несколько меньше, чем ацетонитрила, некоторые хлориды могут вести себя подобно донорам иона хлора, образуя ионы хлорония. Так, пентахлорид фосфора образует ионы PCl_4^+

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_4^+ + Cl^-$$

Полигалогениды в ацетонитриле подвергаются ионизации [48]

$$IPCl_6 \rightleftarrows PCl_4^+ + ICl_2^-$$

$$AlX_3(CH_3CN)_n \rightleftarrows [AlX_m(CH_3CN)_n]^{+3-m} + (3-m)X^-$$

а тетрахлороиодат(III)-ион ICl_4^- (существование которого хорошо установлено в твердом состоянии) в растворе ацетонитрила стабилизируется ионом триметилсульфония [49].

Хлорид ванадия(III) в ацетонитриле [50] образует $VCl_3 \cdot (AN)_3$, хлорид титана(III) [50] — $TiCl_3(AN)_3$, а хлорид хрома(III) — $CrCl_3(AN)_3$. Было показано, что в растворе ацетонитрила в присутствии сильных акцепторов ионов хлора все эти комплексы ведут

себя как доноры иона хлора [51]:

$$VCl_3 + 3SbCl_5 \rightleftarrows V^{3+}_{сольв} + 3[SbCl_6]^-; \qquad K_1 \sim 10^2$$

$$2VCl_3 + 3SnCl_4 \rightleftarrows 2V^{3+}_{сольв} + 3[SnCl_6]^{2-}; \qquad K_2 \sim 5 \cdot 10^{-1}$$

$$2VCl_3 + 3TiCl_4 \rightleftarrows 2V^{3+}_{сольв} + 3[TiCl_6]^{2-}; \qquad K_3 \sim 5 \cdot 10^{-7}$$

$$CrCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows [CrCl_2]^+ + [SbCl_6]^{2-}; \qquad K_4 \sim 5 \cdot 10^2$$

$$2CrCl_3 + SnCl_4 \rightleftarrows 2[CrCl_2]^+ + [SnCl_6]^{2-}; \qquad K_5 \sim 5 \cdot 10^1$$

$$2CrCl_3 + TiCl_4 \rightleftarrows 2[CrCl_2]^+ + [TiCl_6]^{2-}; \qquad K_6 \sim 10^{-1}$$

В то время как хлорониевых соединений ванадия(III) не обнаружено, с хромом(III) образуется дихлорониевый ион, который, по-видимому, сольватирован четырьмя молекулами растворителя $[Cl_2Cr(NCCH_3)_4]^+$. Из этих систем были выделены следующие соединения [51].

$V[SbCl_6] \cdot 8AN$ (голубой), $V_2[SnCl_6]_3 \cdot 12AN$ (розовый), $[CrCl_2][SbCl_6] \cdot 4AN$ (зеленовато-серый), $[CrCl_2]_2[SnCl_6] \cdot 8AN$ (серый), $Cr[SbCl_6]_3 \cdot 6AN$ (светло-коричневый), $VCl_3 \cdot 3AN$ (зеленый) и $CrCl_3 \cdot 3AN$

При взаимодействии TiX_3 с избытком $(C_2H_5)_4NX$ в ацетонитриле были получены чистые соли титана общего состава $[(C_2H_5)_4N][TiX_4(AN)_2]$, которые, как было установлено, ведут себя в этом растворителе как 1 : 1-электролиты. При термическом разложении в вакууме при температуре 100° они образуют соли, эмпирическая формула которых $[(C_2H_5)_4N][TiX_4]$ [52]. С $(pyH)_3TiCl_6$ и $(pyH)_3VCl_6$ осуществляются обратимые реакции следующего типа:

$$(pyH)_3MCl_6 + 2AN \rightleftarrows pyH[MCl_4(AN)_2] + 2pyHCl$$

но $(pyH)_3CrCl_6$ в ацетонитриле не растворяется. Этот факт, а также отсутствие взаимодействия между $CrCl_3py_3$ и хлористым водородом подтверждают инертность d^3-комплексов [52].

Дихлориды кобальта, никеля и меди также могут отдавать ионы хлора сильным акцепторам, образуя гексасольватированные катионы переходных металлов и соответствующие хлорометаллатные ионы [53]:

$$CoCl_2 + 6AN + 2SbCl_5 \rightleftarrows [Co(AN)_6]^{2+} + 2[SbCl_6]^-; \qquad K_7 = 30$$

$$CoCl_2 + 6AN + SnCl_4 \rightleftarrows [Co(AN)_6]^{2+} + [SnCl_6]^{2-}; \qquad K_8 = 3$$

$$CoCl_2 + 6AN + TiCl_4 \rightleftarrows [Co(AN)_6]^{2+} + [TiCl_6]^{2-}; \qquad K_9 = 0,3$$

Во всех экспериментах подтвержден один и тот же порядок изменения силы акцепторов иона хлора:

$$SbCl_5 > SnCl_4 > TiCl_4$$

За реакциями переноса иона хлора можно следить при помощи цветных индикаторов, таких, как кристаллический фиолетовый, причем эти реакции аналогичны тем, которые описаны для оксихлорида фосфора [55, 56] (стр. 159 и 160).

$$CV^{+}Cl^{-} + 2SbCl_5 \rightleftarrows [CV \cdot SbCl_5]^{+}[SbCl_6]^{-}$$

Розовый Зеленый

$$[CV(SbCl_5)]^{+} + 2SbCl_5 \rightleftarrows [CV(SbCl_5)_3]^{+}$$

Зеленый Желтый

Хлориды молибдена(V), вольфрама(VI), вольфрама(V) и бромид вольфрама(V) восстанавливаются ацетонитрилом в комплексные соединения $MX_4(AN)_2$, в которых валентность металла равна четырем, а координационное число — шести [57]. Подобным же образом хлорид ванадия(IV) восстанавливается в сольватированный хлорид ванадия(III) $VCl_3(AN)_3$ [58].

При взаимодействии переходных металлов со свободными галогенами в ацетонитриле могут образоваться различные другие сольватные комплексы [59]. Таким способом можно получить $TiCl_4(AN)_2$, $TiBr_4(AN)_2$ и полигалогенидное соединение $[Ti(AN)_6][I_3]_3$. Ванадий окисляется хлором, бромом и иодом до трехвалентного состояния, при этом образуются соединения $VCl_3(AN)_3AN$, $[VBr_2(AN)_4]Br$ и полииодид $[V(AN)_6][I_3]_3$. При взаимодействии свободных галогенов с хромом образуются $CrCl_3(AN)_3AN$, бромиды различного состава и $[CrI_2(AN)_4]I$ [43].

Окислительно-восстановительные реакции в ацетонитриле были использованы для получения ряда комплексных соединений таллия(III), например [60]:

$$TlCl + Cl_2 + [(C_6H_5)_4As]Cl \rightleftarrows [(C_5H_5)_4As]TlCl_4$$

$$TlBr + Br_2 + [R_4N]Br \rightleftarrows [R_4N]TlBr_4$$

которые в растворах ацетонитрила ведут себя как 1 : 1-электролиты.

При взаимодействии в ацетонитриле тетрагалогенидных соединений протактиния с донорами иона галогена были получены гексахлоропротактинаты(IV), а также соответствующие бромо- и иодокомплексы [61]. Подобным же образом в этом растворителе были получены гексабромотанталаты(V) и гексабромониобаты(V) [62]. Были измерены спектры большого числа комплексных галогенидов $[MX_6]^{n-}$, где M = U(IV), Np(IV), Pu(IV), W(V), а X = Cl, Br, I, однако на основании этих данных нельзя было заключить об их взаимодействии с растворителем [63, 64].

В соответствии со спектральными данными катионы переходных металлов обычно октаэдрически окружены молекулами растворителя. При добавлении к растворам перхлората или тетрафторобората переходного металла таких конкурирующих лигандов, как ионы

брома, хлора или азид-ионы, происходит замещение молекул растворителя, сопровождающееся также изменением координации, обнаруживаемое спектрофотометрическим, кондуктометрическим и потенциометрическим методами [3] (табл. 67).

В ацетонитрильном растворе солей никеля(II) даже такие слабо координирующиеся лиганды, как перхлорат-ионы, могут входить в координационную сферу иона металла [65]. Получены и описаны перечисленные ниже шестикоординированные соединения:

$$[Ni(AN)_6](ClO_4)_2,\ [Ni(AN)_4(ClO_4)_2]\ \text{и}\ [Ni(AN)_2(ClO_4)_2]$$

В первом соединении перхлорат-ион не координируется ионом никеля, во втором соединении он ведет себя как моно-, а в третьем — как бидентатный лиганд [65].

Образование бромидного комплекса кобальта(II) происходит ступенчато; $[BrCo(AN)_5]^+$, по-видимому, имеет октаэдрическое строение, в то время как $[CoBr_2(AN)_2]$, $[CoBr_3AN]^-$ и $[CoBr_4]^{2-}$ — тетраэдрическое [66, 67]. В хлоридных растворах кобальта(II) не обнаружено образования катионных хлоро-комплексов, а образующиеся частицы $[CoCl_2]$, $[CoCl_3]^-$ и $[CoCl_4]^{2-}$, по-видимому, имеют тетраэдрическую структуру [53, 68, 69].

В системе кобальт(II) — азид-ион обнаружено только два типа частиц: $Co(N_3)_2(AN)_2$ с явно искаженной тетраэдрической конфигурацией и комплексный тетразид-анион. По-видимому, триазидный анионный комплекс не образуется вследствие искажения структуры сольватированного диазидного соединения [70].

В соответствующих системах с никелем(II), по-видимому, образуются все комплексные бромидные частицы [66], но в хлоридной системе обнаружены только $[NiCl_3AN]^-$ и $[NiCl_4]^{2-}$ [хлорид никеля(II) мало растворим в ацетонитриле]. С азид-ионом, по-видимому, образуются две координационные формы с общей формулой $[Ni(N_3)_a(AN)_{6-a}]^{+2-a}$ и с координационным числом шесть [70].

В бромидных системах меди(II) частицы $CuBr^+$ и $CuBr_2$ неустойчивы [73—75], так как они распадаются с образованием соединений меди(I) и свободного брома. $[CuBr_3AN]^-$, по-видимому, более устойчив, чем $[CuBr_4]^{2-}$, а в хлоридной системе $[CuCl_4]^{2-}$ очень стабилен, так же как $[CuCl_3(AN)]^-$. Константы устойчивости в ацетонитриле ($\log K = 9{,}7$ для $[CuCl]^+$, 7,9 для $CuCl_2$, 7,1 для $[CuCl_3]^-$ и 3,7 для $[CuCl_4]^{2-}$) на несколько порядков выше, чем в воде [74—76].

Растворы обладают средней электропроводностью, что указывает на некоторое аутокомплексообразование с хлоридом меди(II). Исследование структуры соединений $Cu_2Cl_4(AN)_2$ и $Cu_3Cl_6(AN)_3$ показало, что они фактически имеют плоское строение с молекулами ацетонитрила в *транс*-положениях и с хлорными мостиками [83]. В системе азид-ионы — медь(II) были обнаружены все возможные координационные формы.

Таблица 67

Координационные формы с ионами переходных металлов в растворах ацетонитрила

Система \ Координированные конкурирующие лиганды	0	1	2	3	4	5	6	Литература
$Co^{2+} + Br^-$	+	+	+	+	+			66, 67
$Co^{2+} + Cl^-$	+	−	+	+	+			53, 60, 67—69
$Co^{2+} + N_3^-$	+	−	+	−	+			70
$Co^{2+} + I^-$	+		+	+				71
$Co^{2+} + NCS^-$	+	+	−	+	+			71
$Ni^{2+} + I^-$	+	+	+	+	+			72
$Ni^{2+} + Br^-$	+	+	+	+	+			66
$Ni^{2+} + Cl^-$	+	−	+	+	+			53, 68
$Ni^{2+} + N_3^-$	+	−	+	−	+		?	72
$Ni^{2+} + CNS^-$	+		+		+		+	72
$Cu^{2+} + Br^-$	+	−	−	+	+			42, 73—75
$Cu^{2+} + Cl^-$	+	?	?	+	+			53, 68, 74, 76
$Cu^{2+} + N_3^-$	+	+	+	+	+			70
$Mn^{2+} + Br^-$	+	+	+	+	+			77
$Mn^{2+} + Cl^-$	+	+	+	?	+			78
$Mn^{2+} + N_3^-$	+	−	+	−	+			79
$VO^{2+} + Br^-$	+	+	+		+			80a
$VO^{2+} + Cl^-$	+	+	+	−	+			80
$VO^{2+} + N_3^-$	+	+	+	−	−	+		80
$VO^{2+} + NCS^-$	+	+	+	+	+			80a
$Ti^{3+} + Cl^-$	+	−	−	+	+	−	−	81
$Ti^{3+} + N_3^-$	+	−	−	+	+	−	+	82
$V^{3+} + Br^-$	+	−	+	+	+	−	−	77
$V^{3+} + Cl^-$	+	−	−	+	+	−	−	81
$V^{3+} + N_3^-$	+	+	−	+	−	−	+	82
$Cr^{3+} + Cl^-$	+	−	+	+	+	−	+	81
$Cr^{3+} + N_3^-$	+	−	+	+	−	−	+	82
$Fe^{3+} + Cl^-$	+	+	−	+	+	−	−	78
$Fe^{3+} + N_3^-$	+	−	−	+	−	−	−	79

В бромидных растворах марганца(II) октаэдрический ион $[Mn(AN)_6]^{2+}$ при присоединении одного бром-иона превращается в тетраэдрические частицы [77] состава $[MnBr(AN)_3]^+$. При дальнейшем добавлении ионов брома к ацетонитрильному раствору соединений Mn(II) [77, 84] можно получить другие тетраэдрические формы $[MnBr_2(AN)_2]$, $[MnBr_3AN]$ и $[MnBr_4]^{2-}$. С ионами хлора также образуются тетраэдрические комплексы, но $[MnCl_3AN]^-$ в ацетонитриле мало устойчив.

Комплексы с октаэдрической или, вернее, искаженной октаэдрической структурой образуются в системах VO^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{3+} и V^{3+} с ионами хлора или азид-ионами [3, 80—82].

Иодиды Mn(II), Co(II) и Ni(II), по-видимому, дают аутокомплексы типа $[M(AN)_4][MI_4]$ [71, 72, 85].

Ион железа(III) довольно легко координирует ионы хлора, образуя тетраэдрические частицы [78]

$$[Fe(AN)_6]^{3+} + Cl^- \rightleftarrows [FeCl(AN)_3]^{2+} + 3AN$$

$$[FeCl(AN)_3]^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows [FeCl_3AN] + 2AN]$$

$$[FeCl_3AN] + Cl^- \rightleftarrows [FeCl_4]^- + AN$$

но с азид-ионами, по-видимому, должны образовываться октаэдрические комплексы. Моноазидный комплекс, который, как известно, существует в водных растворах, в ацетонитриле не был обнаружен [79].

Изучение электропроводности растворов, образующихся при добавлении лигандов X^- к ацетонитрильным растворам HgX_2, показало образование частиц типа $[HgX_3]^-$, $[HgX_4]^{2-}$ и $[Hg_2X_5]^-$ [86].

В то время как щелочные и щелочноземельные металлы нельзя получить электролизом соответствующих ацетонитрильных растворов, другие металлы можно выделить электролитически. До соответствующих металлов электролитически восстанавливаются следующие соли [88]: Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2, $AgNO_3$, MnI_2, $CoCl_2$, $NiBr_2$, $ZnCl_2$, CdI_2, $SnCl_2$, $AsCl_3$ и $SbCl_3$. Если анодные материалы содержат Co, Ni, Zn или Cd, электролиз растворов нитрата серебра приводит к образованию на аноде соответственно $Co(NO_3)_2(AN)_3$, $Ni(NO_3)_2(AN)_2$, $Zn(NO_3)_2(AN)_2$ и $Cd(NO_3)_2(AN)_2$. Аналогичным образом из растворов перхлората серебра были получены соединения $Sb(ClO_4)_3$, $Bi(ClO_4)_3$ и $Sn(ClO_4)_2(AN)_2$. Однако все попытки выделить электролизом из ацетонитрильных растворов титан или другие тугоплавкие металлы были безуспешными [89].

Ацетонитрил — подходящая среда для проведения многих других сложных реакций. Было найдено, что он входит в состав некоторых карбонильных соединений [90—93], таких, как $W(CO)_4(AN)_2$ или $W(CO)_3(AN)_3$, причем молекулы ацетонитрила в них присоединены к атомам металла через атом азота [94]. Эти комплексы служат пре

красными промежуточными веществами для синтеза новых соединений, которые нельзя получить другими путями [93]. Известно, что в ацетонитрильных растворах легко образуется фторид серы(IV):

$$4NaF + 2S_2Cl_2 \longrightarrow SF_4 + 3S + 4NaCl$$

5. Сульфолан (тетраметиленсульфон) [DN_{SbCl_5} = 14,8]

Таблица 68

Некоторые физические свойства сульфолана

Температура плавления, °С	27,5
Температура кипения, °С	285
Плотность при 30°, *г·см*$^{-3}$	1,265
Диэлектрическая проницаемость при 30°	42
Донорное число DN_{SbCl_5}	14,8

Сульфолан — растворитель со средними донорными свойствами, его донорное число аналогично донорному числу ацетонитрила, однако по способности сольватировать ионы металлов [95] он, по-видимому, отличается от ацетонитрила. Сульфолан образует аддукт с фторидом бора(III), однако с пентафторидом фосфора не было выделено никаких соединений [96]. Было найдено также, что он реагирует с фенолом; ΔH этой реакции — 4,9 *ккал·моль*$^{-1}$. Авторы предположили, что в полученном соединении координация осуществляется посредством водородных мостиков [97]

По отношению к ионам металлов, таким, как кобальт(II), сульфолан, по-видимому, ведет себя как бидентатный лиганд. Описано розовое комплексное соединение состава $[CoD_3][ClO_4]_2$ (где D — сульфолан), которое в воде неустойчиво [98]. Если предположить, что в розовом комплексе Co(II) координационное число равно шести, то одна молекула растворителя должна занимать два координационных места. К такому же заключению пришли на основании изучения спектра голубого комплексного соединения состава $CoDCl_2$, в котором имеются две полосы с максимумами при 687 и 590 *нм* и $\log \varepsilon \sim$ $\sim$ 2,5, что дает основание предположить для него тетраэдрическое строение.

Опубликованы некоторые данные об измерениях электропроводности [99]. В сульфолане была выполнена реакция нитрования с нитрилфтороборатом [100—102]. В этом растворителе были получены

производные $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с различными основаниями Льюиса; кроме того, он был использован для изучения реакций замещения в координационных соединениях [103]. Сульфолан был также применен для жидкостно-жидкостной экстракции. Этот растворитель, несомненно, представляет много возможностей в качестве реакционной среды для химии координационных соединений.

6. Пропандиол-1,2-карбонат (PDC) $[DN_{SbCl_5} = 15{,}1]$

Пропандиол-1,2-карбонат — очень удобный растворитель со средними донорными свойствами, напоминающими свойства сульфолана или ацетонитрила. Он имеет высокую диэлектрическую проницаемость, так что растворенные соединения, способные к ионизации, подвергаются в нем значительной электролитической диссоциации. Другое полезное свойство этого растворителя — его устойчивость к окислительно-восстановительным реакциям, к тому же он легко очищается, обращение с ним также не представляет затруднений.

В то время как молекулы ацетонитрила малы и имеют линейное строение, молекулы пропандиол-1,2-карбоната объемистые, чем можно объяснить ряд различий [3], наблюдаемых в поведении этих двух растворителей с аналогичными донорными числами.

Таблица 69

Физические свойства пропандиол-1,2-карбоната

Температура плавления, °С	−49,2
Температура кипения, °С	241,7
Плотность при 20°, *г·см*$^{-3}$	1,2057
Вязкость при 38°, *спуаз*	2,013
Диэлектрическая проницаемость при 20°	70
Удельная электропроводность при 20°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	10^{-8}
Дипольный момент, *дебай*	5,2
Донорное число DN_{SbCl_5}	15,1
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	11,90
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	23,19

Ожидают, что координационная химия соединений с участием акцепторных молекул в пропандиол-1,2-карбонате будет аналогична координационной химии в ацетонитриле, и действительно, из растворов этого растворителя были выделены многочисленные сольваты акцепторных соединений. При добавлении конкурирующего лиганда эти сольваты, по-видимому, должны превращаться в соответствующие комплексные соединения.

Ионы переходных металлов при взаимодействии с молекулами растворителя образуют шестикоординированные частицы. Так как

молекулы PDC довольно объемистые, большинство ионов переходных металлов полностью экранированы координационной сферой, обычно состоящей из шести молекул растворителя. Поэтому реакции обмена лигандов в нем труднее осуществимы, чем с соответствующими частицами в ацетонитриле. Вследствие неблагоприятных стерических свойств молекул этого растворителя образование частиц с различными лигандами также гораздо менее выражено, чем в ацетонитриле, и число координационных форм, полученных в растворах пропандиол-1,2-карбоната, невелико. Однако симметричные координационные формы очень устойчивы. Таким образом, стерические свойства молекул растворителя, по-видимому, являются решающим фактором, от которого зависят как образование, так и стабильность координационных форм в его растворах [3].

Образование бромидов кобальта(II), никеля(II), марганца(II), ванадия(III), а также иодидов кобальта(II) и никеля(II) полностью обусловлено аутокомплексообразованием [65, 66, 77]. При добавлении ионов брома к сольватированным катионам металлов в каждой системе наблюдается образование только одного высокосимметричного бромометаллата, который обычно имеет тетраэдрическую структуру. В бромидных системах в пропандиол-1,2-карбонате нельзя получить никаких смешанных комплексов, образование которых наблюдалось в ацетонитриле.

Высокая диэлектрическая проницаемость растворителя облегчает аутокомплексообразование

$$2CoBr_2 + 6PDC \rightleftarrows \underset{\text{Октаэдрический}}{[Co(PDC)_6]^{2+}} + \underset{\text{Тетраэдрический}}{[CoBr_4]^{2-}}$$

$$4VBr_3 + 6PDC \rightleftarrows \underset{\text{Октаэдрический}}{[V(PDC)_6]^{3+}} + \underset{\text{Тетраэдрический}}{3[VBr_4]^{-}}$$

В системе хлорид — марганец(II) образуется $MnCl_2(PDC)_4$ [78], который в результате аутокомплексообразования может ионизироваться. Формы с очень низкой симметрией в растворах PDC не образуются, и, по-видимому, $[MnCl_6]^{4-}$ — единственный анионный хлоридный комплекс, образующийся в этой среде. Примечательно, что в системе азид — марганец(II) устойчивой анионной частицей, по-видимому, должна быть $[Mn(N_3)_4(PDC)_2]^{2-}$ [79].

В системах с ионом ванадила частицы, существующие в растворах PDC, по-видимому, должны иметь искаженные октаэдрические структуры [80]. Вследствие аутокомплексообразования оксихлорида ванадия ион $[VOCl_4]^{2-}$, содержащий максимальное число координированных ионов хлора, может образоваться даже в отсутствие избытка ионов хлора в растворе [80]. Аналогично, предельные азидокомплексы, по-видимому, должны иметь состав $[VO(N_3)_4]^{2-}$. На основании спектральных данных можно было заключить, что все частицы, образованные ионом ванадила, в проипандиол-1,2-карбонате имеют

Таблица 70

Координационные формы, обнаруженные в растворах пропандиол-1,2-карбоната

Система \ Координированные конкурирующие анионы	1	2	3	4	5	6	Литература
$Co^{2+} + I^-$	−	−	−	+			71
$Co^{2+} + Br^-$	−	−	−	+			66
$Co^{2+} + Cl^-$		+		+			71
$Co^{2+} + NCS^-$	+	+	+	+			71
$Co^{2+} + CN^-$	−	+	−	−	+		71
$Ni^{2+} + I^-$	−	−	−	+			72
$Ni^{2+} + Br^-$	−	−	−	+			66
$Ni^{2+} + Cl^-$		+		+			72
$Ni^{2+} + N_3^-$	−	↓	−	+			72
$Ni^{2+} + NCS^-$	−	↓	−	+	−	+	72
$Ni^{2+} + CN^-$	−	↓	−	+			72
$Mn^{2+} + Br^-$	−	−	−	+			77
$Mn^{2+} + Cl^-$	−	+	−	−	−	+	78
$Mn^{2+} + N_3^-$	−	+	−	+	−	−	79
$VO^{2+} + Br^-$	+	+	−	+			80a
$VO^{2+} + Cl^-$	+	+	+	+	−	−	80
$VO^{2+} + N_3^-$		+	−	−	+	−	80
$VO^{2+} + NCS^-$	+	+	+	+			80a
$Ti^{3+} + Cl^-$	+	−	+	+	−	?	81
$Ti^{3+} + N_3^-$	−	−	+	−	−	+	82
$V^{3+} + Br^-$	−	−	−	+			77
$V^{3+} + Cl^-$	+	−	+	+	−	−	81
$V^{3+} + N_3^-$	+	−	+	+	−	+	82
$Cr^{3+} + Cl^-$	−	+	+	+	−	−	81
$Cr^{3+} + N_3^-$	−	+	+	−	−	+	82
$Fe^{3+} + Cl^-$	+	−	+	+	−	−	78
$Fe^{3+} + N_3^-$	+	+	+	−	−	+	79
↓ = нерастворима							

более низкую симметрию, чем соответствующие частицы в ацетонитриле или в диметилсульфоксиде; это объясняют более сильным π-вкладом в связь V=O в пропандиол-1,2-карбонате [80].

Существование гексахлоротитанатного иона в пропандиол-1,2-карбонате подвергалось сомнению [81], но соответствующий гекса-азидный комплекс легко образуется [82]

$$[Ti(PDC)_6]^{3+} + 3N_3^- \rightleftarrows [Ti(N_3)_3(PDC)_3] + 3PDC$$

$$[Ti(N_3)_3(PDC)_3] + 3N_3^- \rightleftarrows [Ti(N_3)_6]^{3-} + 3PDC$$

С ванадием(III) и хромом(III) образуются тетрахлоридные комплексы и гексаазидометаллаты [81, 82].

Системы с железом(III) в пропандиол-1,2-карбонате ведут себя так же, как в ацетонитриле [78]; в каждом случае присутствуют тетраэдрический ион $[FeCl]^{2+}$, $FeCl_3$ и $[FeCl_4]^-$

$$\underset{\text{Октаэдрический}}{[Fe(PDC)_6]^{3+}} + Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{Тетраэдрический}}{[FeCl(PDC)_3]^{2+}} + 3PDC$$

$$[FeCl(PDC)_3]^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows [FeCl_3(PDC)] + 2PDC$$

$$[FeCl_3(PDC)] + Cl^- \rightleftarrows [FeCl_4]^- + PDC$$

В системе железо(III) — азид-ион образуются псевдооктаэдрические катионные частицы $[FeN_3]^{2+}$, которые не были обнаружены в ацетонитриле, но, как известно, существуют в водных растворах; частица, содержащая максимальное число координированных азид-ионов — гексаазидоферрат(III) [79].

Следует ожидать, что этот растворитель будет широко использован как в качестве среды для проведения многих реакций, так и для изучения многих электрохимических и окислительно-восстановительных процессов.

7. Ацетон [DN_{SbCl_5} = 17,0]

Ацетон — очень эффективный растворитель, но его трудно до конца обезводить. Поэтому почти все исследования были выполнены в ацетоне, содержащем некоторые количества воды. Ацетон обладает высоким донорным числом, почти таким же, как донорное число воды, но возможности применения безводного ацетона в качестве реакционной среды в химии координационных соединений почти не исследованы.

Обмен лигандами между гидратированным ионом никеля(II) и ионами брома был изучен спектрофотометрическим методом [106]. Даже в необезвоженных системах были обнаружены частицы $[NiBr]^+$, $NiBr_2$, $[NiBr_3]^-$ и $[NiBr_4]^{2-}$; при этом установили, что бромид никеля(II) малоустойчив вследствие значительного аутокомплексообразования [106, 107]

$$2NiBr_2 \rightleftarrows NiBr^+ + NiBr_3^-$$

Таблица 71

Физические свойства ацетона

Температура плавления, °C	−95,4
Температура кипения, °C	56,2
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	0,785
Вязкость при 30°, *спуаз*	0,295
Диэлектрическая проницаемость при 25°	20,7
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Дипольный момент, *дебай*	2,84 (газ)
Донорное число DN_{SbCl_5}	17,0
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	6,953
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	21,12

Таблица 72

Некоторые аддукты ацетона с акцепторными галогенидами

Акцептор	Число координированных молекул растворителя	$-\Delta H$	Литература
BBr_3	1	0,7	104
$GaCl_3$	1	15,3	104
$SbCl_5$	1	17,0	5,6
$AlBr_3$	2		105
$SnCl_4$	2		105

Системы кобальта(II) с ионами хлора, брома и иода также исследовали спектрофотометрическим методом [13, 108]. Были обнаружены координационные частицы CoX_2, $[CoX_3]^-$, $[CoX_4]^{2-}$·$[CoCl_4]^{2-}$ в значительной степени диссоциировано, в еще большей степени диссоциированы $[CoBr_4]^{2-}$ и $[CoI_4]^{2-}$. Это подтверждается значениями K в выражении

$$K = \frac{[CoX_4]^{2-}}{[CoX_3]^{-} \cdot X^{-}}$$

для $X = Cl^-$ ($K \sim 5 \cdot 10^{-2}$), $X = Br^-$ ($K \sim 42$) и для $X = I^-$ ($K \sim 16$). Данные, полученные из спектров соответствующих комплексов различных галогенидов, свидетельствуют об увеличении силы поля лигандов в следующем порядке: $I^- < Br^- < Cl^-$, что соответствует спектрохимической серии.

Ацетон является подходящей средой для приготовления иодидных комплексов таллия и азидных комплексов различных элемен-

тов [109]

$$[(C_6H_5)_4As][TlCl_4] + 4NaI \rightleftarrows [(C_6H_5)_4As][TlI_4] + 4NaCl$$

$$[(C_2H_5)_4N]_2[MnBr_4] + 4AgN_3 \rightleftarrows [(C_2H_5)_4N]_2[Mn(N_3)_4] + 4AgBr$$

Было найдено, что хлорид молибдена(V) реагирует с тиоцианатом аммония по уравнению [110]

$$(CH_3)_2CO + MoCl_5 + 4NH_4CNS \rightleftarrows 4NH_4Cl + [MoCl(NCS)_4OC(CH_3)_2]$$

8. Этилацетат [$DN_{SbCl_5} = 17,1$]

Донорное число этилацетата близко к значению донорного числа воды [1], но он обладает менее благоприятными стерическими свойствами. Поэтому устойчивость сольватов с этим растворителем ниже, чем в воде. Другой его недостаток — низкая диэлектрическая проницаемость.

Таблица 73

Физические свойства этилацетата

Температура плавления, °C	—85,0
Температура кипения, °C	77,1
Плотность при 25°, *г·см⁻³* → $г \cdot см^{-3}$	0,89455
Вязкость при 25°, *спуаз*	0,426
Диэлектрическая проницаемость при 25°	6,02
Удельная электропроводность при 25°, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Дипольный момент, *дебай*	1,76 (газ)
Донорное число DN_{SbCl_5}	17,1
Энтальпия испарения, $ккал \cdot моль^{-1}$	7,710
Постоянная Трутона, $кал \cdot моль^{-1} \cdot град^{-1}$	22,02

Было обнаружено много кристаллических донорно-акцепторных соединений, например соединения 1:1 с $TeCl_4$, SO_3, $SbCl_3$, $TlCl_4$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, BF_3, BCl_3, $FeCl_2$, $MgCl_2$ и $SnCl_4$ и дисольваты $FeCl_3$, SO_3, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$ и ZrI_4.

Изучение ИК-спектров показало, что карбонильный атом кислорода метилацетата ведет себя как донорный атом [111]. Соединения с фторидом бора(III) исследовали в расплавленном состоянии; при этом нашли, что координация осуществляется в них через атом кислорода, но они в значительной степени ионизированы [112].

Пауль с сотрудниками [113, 114] предположили, что в чистом растворителе происходит аутоионизация по уравнению

$$CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows [C_2H_5]^+ + [CH_3COO]^-$$

При этом должен происходить гетеролитический разрыв связи кислород — углерод и ион $C_2H_5^+$ должен быть устойчив. Растворы различных азотистых оснований в этилацетате проводят электрический ток. Фторсульфоновая и серная кислоты ведут себя в этом растворителе как сильные электролиты, в то время как трихлоруксусная и уксусная кислоты очень слабо проводят электрический ток.

Было найдено, что $SnCl_4$, $TiCl_4$, SO_3 и $SbCl_5$ образуют в этилацетате (D) проводящие растворы; возможно, это обусловлено возникающим равновесием аутокомплексообразования по уравнению

$$2D \cdot SbCl_5 \rightleftarrows [D_2SbCl_4]^+ + [SbCl_6]^-$$

Такие металлы, как железо, в среде этилацетата окисляются свободными галогенами [115]

$$2Fe + 2Br_2 + nCH_3COOC_2H_5 = [Fe^{II}(CH_3COOC_2H_5)_n][FeBr_4]_2$$

9. Диэтиловый эфир [DN_{SbCl_5} = 19,2]

Диэтиловый эфир используют в качестве растворителя в ряде реакций в органической химии, и совсем недавно обнаружили, что его можно применять в качестве очень эффективной среды в химии гидридов.

Донорные свойства диэтилового эфира аналогичны донорным свойствам воды, но вода как растворитель, безусловно, обладает лучшими свойствами. Диэтиловый эфир отличается от воды неблагоприятными стерическими свойствами, низкой диэлектрической проницаемостью и незначительной ассоциацией в жидком состоянии.

Таблица 74

Некоторые физические свойства диэтилового эфира

Температура плавления, °C	—116,4
Температура кипения, °C	34,6
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	0,70778
Вязкость при 20°, *спуаз*	0,242
Диэлектрическая проницаемость при 20°	4,4
Удельная электропроводность при 20°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	10^{-12}
Дипольный момент, *дебай*	1,2 (в бензоле)
Донорное число DN_{SbCl_5}	19,2
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	6,357
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	20,66

Известны многочисленные донорно-акцепторные соединения, в которых диэтиловый эфир ведет себя как донорная молекула; при их образовании выделяется значительное количество тепла

[1, 116]. В качестве примеров можно указать: $GaCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [116], $AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и $AlCl_3[O(C_2H_5)_2]_6$ (устойчив только при низких температурах) [117], $NbCl_5 \cdot O(C_2H_5)_2$, $TaCl_5 \cdot O(C_2H_5)_2$ [118], $BX_3 \cdot \cdot O(C_2H_5)_2$ [119, 120], $[BX_2\{O(C_2H_5)_2\}_2][BX_4]$ и $[BX_2\{O(C_2H_5)_2\}_2]X$ [120].

Предполагают, что ионизация этих соединений осуществляется по общему уравнению

$$2X_nMO(C_2H_5)_2 \rightleftarrows [X_{n-1}M\{O(C_2H_5)_2\}_2]^+ + [MX_{n+1}]^-$$

однако Яндер и Кравчик [121] предпочли объяснение, в соответствии с которым должно происходить расщепление молекулы растворителя

$$AlBr_3 + (C_2H_5)_2O \rightleftarrows [C_2H_5]^+ + [AlBr_3OC_2H_5]^-$$

В действительности маловероятно, чтобы аутоионизация [121—123], выражаемая схемой,

$$(C_2H_5)_2O \rightleftarrows [C_2H_5]^+ + [OC_2H_5]^-$$

имела какое-либо значение.

В диэтиловом эфире растворимы многие ионные соединения; например, бромиды и иодиды более электроположительных элементов, а также галогениды некоторых переходных металлов, например безводные хлориды никеля(II) и кобальта(II) [29]. Растворимость хлорида никеля(II) уменьшается при понижении донорного числа растворителя, т. е. соответствует такому порядку:

$$DMSO > TMP > (C_2H_5)_2O > AN > CH_3NO_2 > C_2H_4Cl_2$$

В системе $BeCl_2[O(C_2H_5)_2]_2 - AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ было обнаружено соединение $BeCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot [O(C_2H_5)_2]_3$ [117].

Интересным примером, иллюстрирующим влияние донорного числа растворителя на тип ионизации растворенного вещества, служит поведение BCl_3. В диэтиловом эфире, так же как в тетрагидрофуране, по отношению к хлорному железу он ведет себя как донор иона хлора [124]:

$$BCl_3 + FeCl_3 + 2(C_2H_5)_2O \rightleftarrows [Cl_2B\{O(C_2H_5)_2\}_2]^+[FeCl_4]^-$$

До некоторой степени подобным же образом он ведет себя в дихлорфосфениловой кислоте [126] ($DN_{SbCl_5} = 18{,}5$), но иначе — в оксихлориде фосфора [125] (донорное число 11,7). Образование частиц $[BCl_2]^+$, по-видимому, происходит только в растворителях со средними или высокими донорными числами, так как образующиеся при этом частицы стабилизируются координацией растворителя.

Ионные реакции, описанные Яндером и сотрудниками [121—123], часто приводят к образованию нерастворимых продуктов; упрощенно их можно представить как обменные реакции следующими общими

уравнениями:

$$AlBr_3 + 3TlOC_2H_5 \rightarrow 3TlBr\downarrow + Al(OC_2H_5)_3$$

$$Al(ClO_4)_3 + 3TlOC_2H_5 \rightarrow 3TlClO_4\downarrow + Al(OC_2H_5)_3$$

$$AgClO_4 + TlOC_2H_5 \rightarrow TlClO_4\downarrow + AgOC_2H_5$$

$$BBr_3 + 3NaOC_2H_5 \rightarrow 3NaBr\downarrow + B(OC_2H_5)_3$$

Химия комплексных соединений в этом растворителе не привлекала большого внимания исследователей, хотя в нем возможны многочисленные реакции.

Диоксан и тетрагидрофуран по своим донорным свойствам похожи на диэтиловой эфир, и их часто предпочитают диэтиловому эфиру в качестве неводных растворителей.

10. Триметилфосфат (ТМР) [$DN_{SbCl_5} = 23$]

Триалкилфосфаты — очень сильные ионизирующие растворители, которые образуют с большинством катионов переходных металлов устойчивые шестикоординированные частицы. Диэлектрическая проницаемость ТМР достаточна для того, чтобы в его растворах наблюдалась заметная электролитическая диссоциация. Вследствие высокого донорного числа этого растворителя в нем не осуществляются реакции обмена лигандов, при которых происходит замещение молекул растворителя в координационной сфере слабыми конкурирующими лигандами. Бромид марганца(II) [77] в этом растворителе подвергается ионизации, так что даже в присутствии избытка ионов брома не было обнаружено никаких бромидных комплексов. Ионизации подвергается и бромид ванадия(III), при этом в растворе были обнаружены следующие координационные частицы: $[V(TMP)_6]^{3+}$, $[VBr(TMP)_5]^{2+}$ и $VBr_3(TMP)_3$ [77]. Образования же бромованадата(III) не наблюдали. В системах, содержащих бромиды кобальта(II) и никеля(II), были обнаружены частицы MBr_2 и $[MBr_4]^{2-}$ [66]. Данные, полученные из спектров, показывают, что образующиеся тетраэдрические частицы путем дополнительной координации молекул триметилфосфата медленно превращаются в октаэдрические. Монобромидный комплекс обнаружен только для кобальта; координационное число кобальта в нем шесть, и его состав выражается формулой $[CoBr(TMP)_5]^+$.

В соответствующих хлоридных системах кобальт(II) и никель(II) образуют тетраэдрические частицы состава $MCl_2(TMP)_2$, $[MCl_3(TMP)]^-$ и $[MCl_4]^{2-}$, и, по-видимому, при растворении дихлоридов в триметилфосфате в некоторой степени происходит аутокомплексообразование [68]. Следует отметить, что $[CoCl(TMP)_5]^+$ не был обнаружен в триметилфосфате, в то время как $[CoBr(TMP)_5]^+$ и $[CoN_3(TMP)_5]^+$ легко образуются. Высшие азидные комплексы

Таблица 75

Физические свойства триметилфосфата

Температура плавления, °С	—46,1
Температура кипения, °С	194,0
Плотность при 20°, *г·см⁻³*	1,2145
Вязкость при 20°, *спуаз*	2,32
Диэлектрическая проницаемость при 20°	20,6
Удельная электропроводность при 20°, *ом⁻¹·см⁻¹*	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Донорное число DN_{SbCl_5}	23,0

кобальта(II) имеют тетраэдрическое строение. $[Co(N_3)_4]^{2-}$ в триметилфосфате практически не диссоциирован, в то время как в ацетонитриле отмечена диссоциация этого комплекса [70]. Судя по спектральным данным, в системе, содержащей азид никеля(II), должен присутствовать октаэдрический гексаазидоникелат $[Ni(N_3)_6]^{4-}$, однако потенциометрические и кондуктометрические данные свидетельствуют об образовании $Ni(N_3)_2$ и $[Ni(N_3)_4]^{2-}$, которые, по-видимому, также шестикоординированы [70].

В системах хлорид меди(II) — азид-ионы в качестве лигандов образуются такие же координационные формы [53, 68], а именно $[CuX]^+$, $[CuX_2]$, $[CuX_3]^-$ и $[CuX_4]^{2-}$, которые, по-видимому, имеют искаженные тетраэдрические структуры. Шестикоординированные частицы были обнаружены в хлоридных и азидных растворах марганца(II) [78, 79].

Ион ванадила с ионами хлора и азида образует как нейтральные соединения, так и анионные частицы [80], причем последние, по-видимому, имеют состав $[VOCl_4]^{2-}$ и $[VO(N_3)_5]^{3-}$ соответственно. По-видимому, в этих системах происходит аутокомплексообразование [80].

В растворах ванадия(III) никаких анионных комплексов не обнаружено. Это и не удивительно для конкурирующих лигандов с низкими донорными свойствами, например для ионов брома, тогда как образованию хлоро- и азидо-комплексных анионов, по-видимому, мешает нерастворимость соответствующих трихлоридов и триазидов [81, 82]. Можно предположить, что нерастворимые «тригалогениды» полимерны и, следовательно, шестикоординированы. Аналогичным образом можно объяснить отсутствие азидохроматов — обнаружены только частицы $[Cr(N_3)(TMP)_5]^{2+}$ и $[Cr(N_3)_3]_x$,— в то время как тетрахлорохромат(III), по-видимому, существует в растворах триметилфосфата, содержащих ионы хлора [71].

В системах с хлоридом железа(III) присутствуют тетраэдрические частицы $[FeCl_2(TMP)_2]^+$, $FeCl_3(TMP)$ и $[FeCl_4]^-$, а растворимый в триметилфосфате $FeCl_3$, по-видимому, претерпевает аутокомплексообразование [78, 127], подобно тому как это было обнаружено

в триэтилфосфате. Октаэдрические частицы образуются с азид-ионами в качестве конкурирующих лигандов [79].

Таблица 76

Координационные формы, обнаруженные в растворах триметилфосфата

Система \ Конкурирующие координированные анионы	1	2	3	4	5	6	Литература
$Co^{2+}+I^-$	—	+	—	+			71
$Co^{2+}+Br^-$	+	+	+	+			66
$Co^{2+}+Cl^-$	—	+	+	+			53,68
$Co^{2+}+N_3^-$	—	+	—	+			70
$Co^{2+}+NCS^-$	+	—	+	+			71
$Ni^{2+}+I^-$	—	—	—	—			72
$Ni^{2+}+Br^-$	—	+	—	+			66
$Ni^{2+}+Cl^-$	—	+	+	+			53,68
$Ni^{2+}+N_3^-$	—	+	—	+	—	+	70
$Ni^{2+}+NCS^-$	—	+	—	+	—	+	72
$Cu^{2+}+Cl^-$	+	+	+	+			53,68
$Cu^{2+}+N_3^-$	+	+	+	+			70
$Mn^{2+}+Br^-$	—	—	—	—			77
$Mn^{2+}+Cl^-$	—	+	—	+	—	+	78
$Mn^{2+}+N_3^-$	—	+	—	—	—	+	79
$VO^{2+}+Br^-$	—	+	—	+			80a
$VO^{2+}+Cl^-$	—	+		+	—		80
$VO^{2+}+N_3^-$	—	+	—	+			80
$VO^{2+}+NCS^-$	—	+	+	+			80a
$Ti^{3+}+Cl^-$	—	+	+	?	—	+	81
$Ti^{3+}+N_3^-$	—	+	+	—	—	+	82
$V^{3+}+Br^-$	+	—	+	—	—		77
$V^{3+}+Cl^-$	+	—	+	—	—	—	81
$V^{3+}+N_3^-$	+	—	+	—	—	—	82
$Cr^{3+}+Cl^-$	+	—	+	+	—	—	81
$Cr^{3+}+N_3^-$	+	—	+	—	—	—	82
$Fe^{3+}+Cl^-$	—	+	+	+	—	—	78, 127
$Fe^{3+}+N_3^-$	—	—	+	—	—	+	79

Было исследовано относительное сродство к иону хлора $CoCl_2$, $NiCl_2$ и $CuCl_2$, с одной стороны, и $SbCl_5$, $SnCl_4$ и $TiCl_4$ — с другой [53]. В то время как в ацетонитриле в системе $CoCl_2$ — $TiCl_4$ кобальт стабилизируется растворителем и образуется $[TiCl_6]^{2-}$, триметилфосфат стабилизирует $[TiCl_3]^+$, так как $TiCl_4$ по отношению к $CoCl_2$

в этом растворителе ведет себя как донор иона хлора

$$CoCl_2 + TiCl_4 \rightleftarrows [CoCl_3]^- + [TiCl_3]^+$$

В других системах исследованные реакции описываются такими уравнениями [53]:

$$MCl_2 + SbCl_5 \rightleftarrows [MCl]^+ + [SbCl_6]^-$$

и

$$MCl_2 + 2SbCl_5 \rightleftarrows M^{2+} + 2[SbCl_6]^-$$

Сродство к иону хлора в триметилфосфате изменяется в следующем порядке [53]:

$$SbCl_5 \sim SnCl_4 > CoCl_2 > TiCl_4$$

Число координационных форм, обнаруженных в триметилфосфате для каждой конкретной системы, меньше, чем в ацетонитриле или пропандиол-1,2-карбонате [3]. Некоторые низкие координационные формы с анионом X^- кинетически высокоустойчивы. Склонность к образованию сольватных связей для многих систем выражается в аутокомплексообразовании и в ионизации бромида марганца(II) и иодида никеля(II).

11. Трибутилфосфат (TBP) [$DN_{SbCl_5} = 23{,}7$]

Трибутилфосфат известен в качестве очень хорошего экстрагирующего реагента для ионов тяжелых металлов, так как он растворяет многие ионные соединения. Благодаря высокому донорному числу этого растворителя многие ионные соединения в нем ионизируются, однако электролитическая диссоциация в нем маловероятна вследствие низкой диэлектрической проницаемости. Растворы перхлората тетраалкиламмония в этом растворителе почти не проводят электрический ток, что обусловлено значительной ассоциацией ионов, в связи с чем полярографическое исследование таких растворов невозможно [129].

Таблица 77

Некоторые физические свойства трибутилфосфата

Температура плавления, °С	−80,0
Температура кипения, °С	289,0
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	0,9727
Вязкость при 20°, *спуаз*	3,89
Диэлектрическая проницаемость при 20°	6,8
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$
Донорное число DN_{SbCl_5}	23,7

Молекулы этого растворителя обладают высокими донорными свойствами и этим напоминают триметилфосфат, однако по способности образовывать галогенидные комплексы они заметно различаются [123]. Было найдено, что в трибутилфосфате не происходит комплексообразования между $(C_2H_5)_4NCl$ или $(C_6H_5)_3CCl$ и $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BCl_3, $AlCl_3$ (очень мало растворим), $TiCl_4$, $SnCl_4$ или $SbCl_5$ [130].

Сделано предположение, что хлорид цинка образует соединение следующей структуры [131]:

```
Cl        Cl        Cl
  \      /  \      /
   Zn        Zn
  /      \  /      \
TBP       Cl        TBP
```

Методом меченых атомов [132] была изучена экстракция хлорида меди трибутилфосфатом из водных растворов соляной кислоты и сделано заключение, что в процессе экстракции принимают участие частицы $[CuCl_3(TBP)_2]^-$ и $[CuCl_4]^{2-}$.

Известно, что хлорид железа(III) в триметилфосфате подвергается аутокомплексообразованию, в трибутилфосфате он значительно ионизируется, но при этом остается недиссоциированным вследствие низкой диэлектрической проницаемости этого растворителя

$$FeCl_3 + 6TBP \rightleftarrows [Fe(TBP)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

В безводном растворителе в присутствии ионов хлора устойчив только сольватированный ион железа, хотя в присутствии воды отмечалось образование $[FeCl_4 \cdot TBP]^-$ [133].

Возможно, что такое поведение обусловлено в основном пространственными свойствами молекул растворителя и его низкой диэлектрической проницаемостью, вследствие чего конкурирующие лиганды в значительных концентрациях не образуются.

12. Диметилформамид (DMF) [$DN_{SbCl_5} \sim 27$]

Диметилформамид — очень хороший растворитель для соединений различных классов, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью, которая обусловливает значительную диссоциацию в его растворах. Кроме того, он способен связывать протоны и прежде всего подвижные протоны органических соединений.

С акцепторными молекулами, такими, как SO_3, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $AlCl_3$, $CdCl_2$ и $SbCl_5$, были приготовлены многочисленные аддукты [134]; все они образуют проводящие растворы. $AlCl_3$ образует очень гигроскопичное соединение состава $AlCl_3(DMF)_6$, в то время как $SnCl_4$ координирует две, а $SbCl_5$ — одну молекулу DMF в твердом состоянии. Было установлено, что в большинстве аддуктов донорным атомом служит атом кислорода и что протоны также координируются кислородным атомом молекулы растворителя [136].

Таблица 78

Некоторые физические свойства диметилформамида (DMF)

Температура плавления, °C	—61,0
Температура кипения, °C	153,0
Плотность при 25°, *г·см*$^{-3}$	0,9443
Вязкость при 25°, *спуаз*	0,796
Диэлектрическая проницаемость при 25°	36,71
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Донорное число DN_{SbCl_5}	27,0

Только очень сильные донорные растворители способны растворять кластерные соединения металлов, например дихлорид молибдена Mo_6Cl_{12}, который нерастворим в большинстве других растворителей. Диметилформамид и несколько более сильный донорный растворитель диметилсульфоксид образуют аддукты [137] $Mo_6Cl_{12}(DMF)_2$ и $Mo_6Cl_{12}(DMSO)_2$ соответственно. С перхлоратом серебра образуется ионное соединение, в котором кластер $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ не разрушается

$$Mo_6Cl_{12}(DMF)_2 + 4AgClO_4 + 4DMF \rightleftarrows [Mo_6Cl_8(DMF)_6][ClO_4]_4 + 4AgCl$$

Благодаря комплексообразованию растворим даже полимерный бромид молибдена(III) [138, 139].

$$(MoBr_3)_n + 3nDMF \rightleftarrows nMoBr_3(DMF)_3$$

Хлорид кобальта(II) в DMF подвергается аутокомплексообразованию [13]

$$2CoCl_2 + 6DMF \rightleftarrows [Co(DMF)_6]^{2+} + [CoCl_4]^{2-}$$

$$[CoCl_4]^{2-} + DMF \rightleftarrows [CoCl_3DMF]^- + Cl^-$$

$$[Co(DMF)_6]^{2+} + Cl^- \rightleftarrows [Co(DMF)_5Cl]^+ + DMF$$

Было выделено соединение $CoCl_2(DMF)_2$ и установлено по спектру отражения, что оно отличается от тетраэдрической частицы $CoCl_2D_2$; предположили, что оно содержит димерные образования хлорида кобальта(II) и имеет формулу $[Co(DMF)_6][Co_2Cl_6]$.

Таблица 79

Координационные формы Co^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} в DMF

Система \ Координированный Cl^-	1	2	3	4	Литература
$Co^{2+} + Cl^-$	+	+	+	+	13
$Ni^{2+} + Cl^-$	+	—	+	?	140
$Cu^{2+} + Cl^-$	+	—	+	—	140

Аутокомплексообразование еще отчетливее проявляется в хлоридных системах никеля(II) и меди(II), в которых обнаружены только частицы $[MCl]^+$ и $[MCl_3]^-$ [140]

$$2NiCl_2 + 4DMF \rightleftarrows [NiCl(DMF)_3]^+ + [NiCl_3(DMF)]^-$$

$$2CuCl_2 + 4DMF \rightleftarrows [CuCl(DMF)_3]^+ + [CuCl_3(DMF)]^-$$

Исследование диметилформамидных растворов безводных перхлоратов переходных металлов методом протонного магнитного резонанса показало, что внутренние сольватные оболочки катионов Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} и Cr^{3+} в кинетическом отношении четко определены [141, 142]. Спектры протонного магнитного резонанса растворов $Al(DMF)_6(ClO_4)_3$ в DMF показывают неэквивалентность молекул DMF в координационной сфере [142].

Диметилформамид использовали для растворения иодидов [143]. Иодиды металлов класса (б), например иодид ртути(II), не диссоциируют в DMF; иодид ртути(II) в растворе диметилформамида димерен, при этом связи металл — иод прочнее, чем связи металл — DMF. С другой стороны, иодиды металлов класса (а), например иодиды свинца, висмута или олова(IV), диссоциируют в значительной степени и, таким образом, дают ионы иода [143], которые могут координироваться иодидом ртути(II) с образованием прочных связей металл — иод

$$BiI_3 + 3HgI_2 \rightleftarrows Bi[HgI_3]_3$$

13. N,N-Диметилацетамид (DMA) [$DN_{SbCl_5} = 27{,}8$]

N,N-Диметилацетамид — хороший ионизирующий растворитель с отчетливо выраженными донорными свойствами. Соли подвергаются в нем аутокомплексообразованию, а некоторые из них, например иодиды и бромиды переходных элементов класса (а), легко ионизируются и не склонны к образованию анионных комплексов.

Таблица 80

Физические свойства диметилацетамида (DMA)

Температура плавления, °С	20,0
Температура кипения, °С	165,0
Плотность при 25°, $г \cdot см^{-3}$	0,9366
Вязкость при 25°, *спуаз*	0,919
Диэлектрическая проницаемость при 25°	37,8
Удельная электропроводность при 25°, $см^{-1} \cdot ом^{-1}$	10^{-7}
Дипольный момент, *дебай*	3,79 (в бензоле)
Донорное число DN_{SbCl_5}	27,8

Так как N,N-диметилацетамид обладает более благоприятными стерическими свойствами, чем трибутилфосфат, хлорид железа(III) в присутствии ионов хлора превращается в нем в тетрахлороферрат(III); кроме того, хлорид железа(III) в чистом растворителе претерпевает значительное аутокомплексообразование [144, 145]

$$2FeCl_3 + 4DMA \rightleftarrows [FeCl_2(DMA)_4]^+ + [FeCl_4]^-$$

В хлоридных растворах кобальта(II) нейтральные частицы присутствуют только в очень небольших количествах, что обусловлено значительным аутокомплексообразованием [13]

$$2CoCl_2 + 6DMA \rightleftarrows [CoCl(DMA)_5]^+ + [CoCl_3(DMA)]^-$$

$$DMA + [CoCl(DMA)_5]^+ \rightleftarrows [Co(DMA)_6]^{2+} + Cl^-$$

$$[CoCl_3(DMA)]^- + Cl^- \rightleftarrows [CoCl_4]^{2-} + DMA$$

в то время как частицы $[CoBr_4]^{2-}$ и $[CoI_4]^{2-}$ в этом растворителе неустойчивы. $[CoCl_4]^{2-}$, $[CoBr_3]^-$ и CoI_2 — частицы с наибольшим числом координированных ионов галогенов, причем последняя из них в этом растворителе значительно ионизирована.

Было бы интересно исследовать в этом растворителе и другие системы.

14. Диметилсульфоксид (DMSO) [$DN_{SbCl_5} = 29{,}8$]

Диметилсульфоксид — сильный донорный растворитель с благоприятными стерическими свойствами. Практически он реагирует со всеми акцепторами со значительным выделением тепла и образует многочисленные сольваты [146, 147]. Некоторые аддукты, такие, как $SnCl_4(DMSO)_2$ и $FeCl_3(DMSO)_2$, обладают высокой термической устойчивостью. С ионами металлов класса (а) координация осуществляется через атом кислорода, а в соединениях с ионами металлов класса (б), например в $PdCl_2(DMSO)_2$, данные из ИК-спектров позволяют предположить связь с атомом серы $Pd \leftarrow S = O$ [147]. Таким образом, диметилсульфоксид можно рассматривать как растворитель, молекулы которого имеют два конца: «жесткий» (атом кислорода) и «мягкий» (атом серы).

Большинство катионов переходных металлов образуют сильные связи с шестью молекулами диметилсульфоксида; при этом реакции обмена лигандов осуществляются гораздо труднее, чем, например, в ацетонитриле. Иодиды, бромиды и многие хлориды металлов класса (а), например $FeCl_3$ [127, 148] и $VOCl_2$ [80], в этом растворителе значительно ионизируются, поэтому образования соответствующих галогенидных комплексных анионов не происходит.

Однако в этом растворителе можно получить фторидные, азидные, цианидные и тиоцианатные комплексы металлов класса (а) и можно

ожидать, что с такими сильными донорными молекулами, как пиридин, будут образовываться нейтральные соединения.

Так как диметилсульфоксид, кроме того, имеет довольно высокую диэлектрическую проницаемость, ионизированные соединения в нем в значительной степени диссоциируют. Благодаря сильным донорным свойствам диметилсульфоксид растворяет химические соединения различных классов. В нем растворимы многие органические соединения, в том числе и полимеры. В растворах диметилсульфоксида легко можно выполнить многочисленные реакции, такие, как отщепление, дегидратация, изомеризация, замещение, конденсация, присоединение и окислительно-восстановительные реакции [149].

Таблица 81

Физические свойства диметилсульфоксида

Температура плавления, °С	18,2
Температура кипения, °С	189,0
Плотность при 20°, *г·см*$^{-3}$	1,100
Вязкость при 20°, *спуаз*	2,473
Диэлектрическая проницаемость при 20°	48,9
Удельная электропроводность при 25°, *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Дипольный момент, *дебай*	3,9
Донорное число DN_{SbCl_5}	29,8
Энтальпия испарения, *ккал·моль*$^{-1}$	13,67
Постоянная Трутона, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	29,6

Сильные донорные свойства диметилсульфоксида ограничивают реакции переноса иона галогена в его растворах. Так, хотя в системе $CoCl_2$ — $TiCl_4$ благодаря переносу иона хлора в ацетонитриле образуются Co^{2+} и $[TiCl_6]^{2-}$, а в триметилфосфате $[CoCl_3]^-$ и $[TiCl_3]^+$, в диметилсульфоксиде перенос иона галогена не наблюдается [53]. Комплексные иодиды и бромиды металлов класса (а) полностью диссоциированы и, таким образом, в жидком диметилсульфоксиде обладают очень низкой устойчивостью. Аддукту с иодидом кобальта была приписана формула $[Co(DMSO)_6]I_2$ [147]. Данные табл. 82 показывают, что кобальт(II) не координирует ионы брома

$$CoBr_2 + 6DMSO \rightleftarrows [Co(DMSO)_6]^{2+} + 2Br^-,$$

но в твердом состоянии соединению $CoBr_2(DMSO)_3$ была приписана формула $[Co(DMSO)_6][CoBr_4]$ [147].

В хлоридных растворах кобальта(II) были обнаружены тетраэдрические частицы $CoCl_2$ и $[CoCl_4]^{2-}$ и показано, что происходит аутокомплексообразование. Эти данные для раствора согласуются с тем, что твердому сольвату была приписана формула $[Co(DMSO)_6][CoCl_4]$. Аналогичные координационные формы были

Таблица 82

Координационные формы в растворе диметилсульфоксида

Система \ Координированные конкурирующие анионы	1	2	3	4	5	6	Литература
$Co^{2+}+I^-$	—	—	—	—			71
$Co^{2+}+Br^-$	—	—	—	—			66
$Co^{2+}+Cl^-$	—	+	—	+			53, 68
$Co^{2+}+N_3^-$	—	+	—	+			70
$Co^{2+}+NCS^-$	—	—	—	+			71
$Co^{2+}+CN^-$	—	+	—	—	+		71
$Ni^{2+}+I^-$	—	—	—	—			72
$Ni^{2+}+Br^-$	—	—	—	—			66
$Ni^{2+}+Cl^-$	—	—	—	—			53, 68
$Ni^{2+}+N_3^-$	—	+	—	+	—		70
$Ni^{2+}+NCS^-$	—	+	—	+	—	+	72
$Ni^{2+}+CN^-$	—	+	—	+			72
$Cu^{2+}+Cl^-$	+	+	—	—			53
$Cu^{2+}+N_3^-$	+	+	—	+			70
$Mn^{2+}+Br^-$	—	—	—	—			77
$VO^{2+}+Br^-$	—	—	—	—			80a
$VO^{2+}+Cl^-$	+	—	—	—	—		80
$VO^{2+}+N_3^-$	—	+	—	+			80
$VO^{2+}+NCS^-$	+	—	—	+			80a
$Cr^{3+}+Cl^-$	—	+	+	—			150
$V^{3+}+Br^-$	—	—	—	—			77
$Fe^{3+}+Cl^-$	—	—	—	—	—	—	127, 148, 151, 152
$Fe^{3+}+N_3^-$	—	—	—	+	—	—	151
$Fe^{3+}+F^-$	—	+	—	+	—	—	151
$Fe^{3+}+CN^-$	—	+	+	+	—	—	151
$Fe^{3+}+SCN^-$	—	—	—	—	—	+	151

найдены в азидных системах. Образующиеся азидные соединения $Co(N_3)_2$ и $[Co(N_3)_4]^{2-}$ [70] более устойчивы, чем соответствующие хлоридные соединения. Данных, свидетельствующих об образовании $[CoN_3]^+$, не было получено, хотя он известен в воде и в триметилфосфате [70]. По-видимому, в этой системе должно происходить

аутокомплексообразование, причем образующийся комплексный тетраазидный ион должен обладать средней устойчивостью

$$2Co(N_3)_2 + 6DMSO \rightleftarrows [Co(DMSO)_6]^{2+} + [Co(N_3)_4]^{2-}$$

$$[Co(N_3)_4]^{2-} + 6DMSO \rightleftarrows [Co(DMSO)_6]^{2+} + 4N_3^-$$

Из перхлората никеля(II) при избытке ионов брома никаких бромидных соединений не образуется: бромид никеля(II) в диметилсульфоксиде подвергается полной ионизации [72]

$$NiBr_2 + 6DMSO \rightleftarrows [Ni(DMSO)_6]^{2+} + 2Br^-$$

Даже хлорид никеля(II) в этом растворителе подвергается ионизации, а с азидом никеля(II) происходит аутокомплексообразование [70]. Несмотря на то что в анионном азидо-комплексе никеля(II) с атомом металла связаны четыре азид-иона, спектры позволяют предположить образование шестикоординированных частиц, которые, по-видимому, образуются благодаря дополнительной координации растворителя по вершинам октаэдра

$$2Ni(N_3)_2 + 8DMSO \rightleftarrows [Ni(DMSO)_6]^{2+} + [Ni(N_3)_4(DMSO)_2]^{2-}$$

Низкая устойчивость комплексных соединений ионов металлов класса (а) со слабыми лигандами отражается также на форме кривых потенциометрического титрования, на которых незаметно никакого перегиба, в противоположность тому, что наблюдается в ацетонитриле или триметилфосфате, в которых устойчивость таких комплексов гораздо выше.

В растворах соединений меди(II) устойчивость несколько выше, так что образование азидо-комплексов можно исследовать потенциометрическим методом [70]. Хлорид меди(II) частично подвергается ионизации, так как обнаружены только $[Cu(DMSO)_6]^{2+}$, $[Cu(DMSO)_3Cl]^+$ и $[Cu(DMSO)_2Cl_2]$ [53], и никаких хлорокупратов(II) в диметилсульфоксиде не образуется. Имеются данные, свидетельствующие об образовании $[Cu(N_3)(DMSO)_3]^+$, $[Cu(N_3)_2(DMSO)_2]$ и $[Cu(N_3)_4]^{2-}$, причем последнее соединение частично диссоциировано.

В диметилсульфоксиде полной ионизации [77] подвергаются бромиды марганца(II) и ванадия(III), соответствующие иодиды, ванадилхлорид [80] и ванадилбромид [153]. Нет никаких данных, подтверждающих существование неионизированного $VOCl_2$

$$VOCl_2 + nDMSO \rightleftarrows [VOCl(DMSO)_n]^+ + Cl^-$$

$$[VOCl(DMSO)_n]^+ + DMSO \rightleftarrows [VO(DMSO)_{n+1}]^{2+} + Cl$$

Кроме сольватированного иона ванадила, в растворе присутствует только $[VOCl]^+$ [80]. С другой стороны, образуются диазидо- и азидо-комплексы, причем последний, по-видимому, представляет собой пентаазидо-комплекс [80] $[VO(N_3)_5]^{3-}$.

Хлорид хрома(III) образует с DMSO $CrCl_3(DMSO)_5$, в котором содержатся шестикоординированные частицы дихлорида хрома [150], например $[Cl_2Cr(DMSO)_4]Cl \cdot DMSO$. Это соединение при нагревании превращается в $CrCl_3(DMSO)_3$.

Никакие координированные хлором частицы железа(III) не были идентифицированы [127, 148, 151, 152], хотя на основании небольшого увеличения поглощения при добавлении ионов хлора к раствору хлорида железа(III) Драго и Парселл [10] пришли к заключению, что $[FeCl]^{2+}$ устойчив в диметилсульфоксиде. В любом случае хлорид железа(III) в диметилсульфоксиде подвергается значительной ионизации и анионные хлоро-комплексы не могут образоваться

$$FeCl_3 + 6DMSO \rightleftarrows [Fe(DMSO)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

С избытком азид-ионов образуется псевдооктаэдрический ион $[Fe(N_3)_4(DMSO)_2]^-$, однако последние две молекулы DMSO в нем нельзя заменить азид-ионами. Таким образом, для азида железа(III) можно предположить аутокомплексообразование, хотя это явление еще не обнаружено. Подобным же образом фторид железа(III) не образуется при добавлении ионов фтора к раствору перхлората железа(III). И в этом случае происходит аутокомплексообразование [151]

$$4Fe(N_3)_3 + 12DMSO \rightleftarrows [Fe(DMSO)_6]^{3+} + 3[Fe(N_3)_4(DMSO)_2]^-$$

$$2FeF_3 + 6DMSO \rightleftarrows [FeF_2(DMSO)_4]^+ + [FeF_4(DMSO)_2]^-$$

В сероуглероде между DMSO и цианистым иодом наблюдалось образование 1:1-комплекса с переносом заряда [154]; в четыреххлористом углероде подобные комплексы DMSO образует с иодом [155] и с хлоридом иода(I).

Благодаря сильным донорным свойствам диметилсульфоксид растворяет соединения, которые в большинстве других растворителей нерастворимы; так, с безводным бромидом молибдена(III) образуется аддукт [138, 139].

Подобно аммиаку, диметилсульфоксид образует ионный комплекс с дибораном [156]

$$\left[\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup DMSO \\ & B & \\ H \diagup & & \diagdown DMSO \end{matrix}\right]^+ [BH_4]^-$$

Как было показано, диметилсульфоксид ступенчато замещает молекулы воды в $[Cr(OH_2)_6][ClO_4]_3$ с образованием промежуточного соединения с общей формулой $[Cr(OH_2)_n(DMSO)_{6-n}]^{3+}$. Ступенчатые константы образования, как было найдено, примерно одинаковы [157].

При растворении *цис-* и *транс-*$[Co(en)_2Cl_2]ClO_4$ в диметилсульфоксиде в присутствии ионов хлора происходит изомеризация и сольволиз с образованием $[Co(en)_2(CH_3)_2SOCl]^{2+}$.

Хлорид ниобия(V) сольволизируется с образованием оксихлоридных частиц [159]

$$2(CH_3)_2SO + NbCl_5 \rightleftarrows NbOCl_3[(CH_3)_2SO]_2 + (CH_3)_2SCl_2$$

Гайзер и Бек [143] сообщили об ионизации в DMSO иодидов металлов класса (а). Найдено, что CdI_2, PbI_2 и в несколько большей степени BiI_3 диссоциируют в этом растворителе. По-видимому, почти полностью диссоциируют SbI_3 и SnI_4. Таким образом, в растворах таких соединений присутствуют свободные ионы иода, которые можно использовать для образования прочных иодо-комплексов с иодидами металлов класса (б) [143], которые в диметилсульфоксиде не подвергаются ионизации

$$MI_n + nHgI_2 = M^{n+} + n[HgI_3]^-$$

При более высоких концентрациях закон Бера не выполняется. Полагают, что при этом образуются гетерополиядерные комплексы [143].

В диметилсульфоксиде легко растворяются некоторые газы, например двуокись углерода, двуокись серы, окислы азота, что позволяет определить их в этом растворителе полярографическим методом [160—162].

Диметилсульфоксид служит хорошей реакционной средой для синтеза металлоорганических соединений. Так, гидроокись калия в диметилсульфоксиде ведет себя как протонирующий и как дегидратирующий агент, приводя к образованию ферроцена из гидрата хлорида железа(II) и циклопентадиена [163]

$$8KOH + 2C_5H_6 + FeCl_2 \cdot 4H_2O \rightleftarrows Fe(C_5H_5)_2 + 2KCl + 6KOH \cdot H_2O$$

Аналогичным способом с хорошим выходом можно получить никелоцен и кобальтоцен [163].

Описание многочисленных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в DMSO, можно найти в других работах [164].

15. Гексаметилфосфорамид (HMPA) [$DN_{SbCl_5} = 38{,}8$]

Очень высокое донорное число HMPA дает основание предположить, что он будет сильным ионизирующим растворителем. Но, с другой стороны, форма и размер пирамидальной молекулы этого растворителя таковы, что он будет создавать стерические

$$[(CH_3)_2N]_3P \longrightarrow O$$

затруднения в сольватированных частицах и, таким образом, приводить к образованию комплексов с необычной стереохимией.

Таблица 83

Некоторые физические свойства гексаметилфосфорамида (HMPA)

Температура плавления, °C	7,2
Температура кипения, °C	230—232/739 *мм рт. ст.*
Плотность, *г·см⁻³*	1,02
Донорное число DN_{SbCl_5}	38,8
Диэлектрическая проницаемость при 4°	33,5
Дипольный момент в бензоле при 25°, *дебай* . .	5,54

HMPA очень легко растворяет ионные соединения. Многочисленные ионы металлов, например Co^{2+} и Ni^{2+}, которые в большинстве растворителей образуют шестикоординированные частицы, в HMPA образуют четырехкоординированные аддукты [165]. Перхлораты цинка, кобальта(II) и никеля(II) из его растворов были выделены в виде тетрасольватов. Этот комплекс никеля обладает наиболее правильной тетраэдрической конфигурацией из всех известных катионных комплексов никеля(II). Спектральные и магнитные данные подтверждают тетраэдрическую конфигурацию $[Fe(HMPA)_4]^{2+}$, а рентгеноструктурный анализ порошкообразного образца показывает, что он изоморфен известным тетраэдрическим структурам [166] Zn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. Ионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} и Mn^{2+} также образуют в этом растворителе четырехкоординированные частицы. $[Al(HMPA)_4]^{3+}$, как и $[AlCl_4]^-$, имеет почти тетраэдрическую конфигурацию.

Данные ИК-спектров показывают, что во всех этих комплексах донорным атомом служит атом кислорода гексаметилфосфорамида. Полагают, что в спектрохимической серии HMPA должен стоять между ионами хлора и азид-ионами.

С дигалогенидами (хлоридами, бромидами и иодидами), а также с тиоцианатами кобальта(II) и никеля(II) HMPA образует тетраэдрические комплексы с общей формулой $MeX_2(HMPA)_2$ [167]. Как и следовало ожидать, в нитрометане — растворителе с очень низким донорным числом — эти соединения не проводят электрический ток. Подобным же образом в дисольватах некоторых нитратов металлов, например кобальта(II), никеля(II) или меди(II), нитратные группы, по-видимому, расположены внутри координационных сфер. В соединении $Co(NO_3)_2\cdot(HMPA)_2$ кобальт находится в псевдотетраэдрическом C_{2v}-окружении. Предполагают, что комплекс $Cu(NO_3)_2\cdot(HMPA)_2$ имеет плоское строение, в то время как $Ni(NO_3)_2(HMPA)_2$, по-видимому, имеет искаженную тетраэдрическую структуру [167].

HMPA образует прочные аддукты с такими акцепторными молекулами, как $SbCl_5$ [168] и $(CH_3)_3SnCl$ [169]. Калориметрические измерения взаимодействия с этими двумя акцепторами показали, что HMPA — более сильный донорный растворитель, чем DMSO. Изменения контактных сдвигов тетраэдрических комплексов неко-

торых ионов переходных металлов были объяснены увеличением способности к ковалентному связыванию в ряду

$$Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$$

Благодаря высокому донорному числу HMPA образования комплексных бромидов и иодидов в нем, по-видимому, не происходит, но комплексы с очень сильными конкурирующими лигандами можно получить. Считают, что большинство галогенидов будет в нем подвергаться ионизации или по крайней мере значительному аутокомплексообразованию.

Следует указать еще на одну интересную особенность HMPA — его способность растворять щелочные металлы [171] с образованием голубых растворов, которые обладают сильными восстанавливающими свойствами.

В исчерпывающем обзоре [172] рассмотрены многие аспекты химических процессов в HMPA, например реакции с электрофильными и нуклеофильными агентами, реакции изомеризации, полимеризации и замещения, а также каталитические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 257 (1966).
2. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Rev. Chim. Min., **3**, 941 (1966).
3. *Gutmann V.*, Coord. Chem. Revs., **2**, 239 (1967).
4. *Gutmann V.*, *Steininger A.*, Mh. Chem., **96**, 1173 (1965).
5. *Gutmann V.*, *Steininger A.*, *Wychera E.*, Mh. Chem., **97**, 460 (1966).
6. *Oloffson G.*, *Lindqvist I.*, *Sunner S.*, Acta Chem. Scand., **17**, 259 (1963).
7. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, Mh. Chem., **91**, 537 (1960).
8. *Steininger A.*, *Gutmann V.*, Mh. Chem., **97**, 171 (1966).
9. *Gutmann V.*, *Mayer U.*, Mh. Chem., **98**, 294 (1967).
10. *Drago R. S.*, *Purcell K. F.*, Chap. 5, Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
11. *Paul R. C.*, *Kaushal R.*, *Pahil S. S.*, J. Ind. Chem. Soc., **42**, 483 (1965).
12. *Cotton F. A.*, *Holm R. S.*, J. Am. Chem. Soc., 82, 2979 (1960).
13. *Buffagny S.*, *Dunn T. M. J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 5105.
13а. *Gill N. S.*, *Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 3997.
13б. *Gutmann V.*, *Wegleitner K. H.*, Mh. Chem., **99**, 368 (1968).
13в. *Gutmann V.*, *Laussegger H.*, Mh. Chem., in press (1968).
14. *De Maine P. A. D.*, *Koubek E.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 329 (1959).
15. *Gutmann V.*, *Zaaz M.*, Mh. Chem., **90**, 271 (1959).
16. *Горенбейн Е. Я.*, *Сухан В. В.*, *Абарбарчук И. Л.*, Укр. хим. журн., **29**, 797 (1963); C.A., **60**, 1324d (1964).
17. *Горенбейн Е. Я.*, *Русин Г. Г.*, ЖНХ, **10**, 458 (1965); C.A., **62**, 3453b (1965).
18. *Kepert D. L.*, *Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., **1965**, 2871.
19. *Bentley A.*, *Evans A. G.*, *Halpern J.*, Trans. Farad. Soc., **47**, 711 (1951).
20. *Pocker Y.*, J. Chem. Soc., **1958**, 240.
21. *Surawski H.*, Part 2, Vol. IV, Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents, Ed. G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, p. 132, Vieweg and Interscience, Braunschweig, London-New York, 1963.
22. *Jander G.*, *Rüsberg E.*, *Schmidt H.*, Z. anorg. allg. Chem., **255**, 238 (1948).
23. *Gutmann V.*, *Nedbalek E.*, Mh. Chem., **89**, 203 (1958).
24. *Hunt P.*, *Satchell D. P. N.*, J. Chem. Soc., **1964**, 5437.
25. *Усанович М.*, *Яцимирский К.*, ЖОХ, **11**, 954 (1941); C.A., **36**, 6444 (1942).

26. *Усанович М.*, *Яцимирский К.*, ЖОХ, **11**, 959 (1941); С.А., **36**, 6444 (1942)
27. *Paul R. C.*, *Malhotra K. C.*, *Vaidya O. C.*, Ind. J. Chem., **3**, 1 (1965).
28. *Paul R. C.*, *Malhotra K. C.*, *Khanna K. C.*, Ind. J. Chem., **3**, 63 (1965).
29. *Paul R. C.*, *Malhotra K. C.*, *Vaidya O. C.*, Ind. J. Chem., **3**, 97 (1965).
30. *Wale C. L.*, Chem. Ind., 2003 (1963).
31. *Badoz-Lambling J.*, *Plichon V.*, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1014.
32. *Plichon V.*, *Badoz-Lambling J.*, *Charlot G.*, Bull. Soc. Chim. France, **1964**, 287.
33. *Schmidt H.*, *Wittkopf L.*, *Jander G.*, Z. anorg. allg. Chem., **256**, 113 (1948).
34. *Walton R. A.*, Quart. Revs., **19**, 126 (1965).
35. *Kolthoff I. M.*, *Bruckenstein S.*, *Chantooni M. K.*, Jr., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3927 (1961).
36. *Coetzee J. F.*, *Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6110 (1957).
37. *Gerrard W.*, *Lappert M. F.*, *Wallis J. W.*, J. Chem. Soc., **1960**, 2178.
38. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Kunze O.*, Mh. Chem., **93**, 1142 (1962).
39. *Lichtin N. N.*, *Bartlett P. D.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5530 (1951).
40. *Sharp D. W. A.*, *Sheppart N.*, J. Chem. Soc., **1957**, 674.
41. *Kolditz L.*, *Preiss H.*, Z. anorg. allg. Chem., **310**, 242 (1961).
42. *Beattie I. R.*, *Webster M.*, J. Chem. Soc., **1963**, 38.
43. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, Chap. V in Friedel Crafts and Related Reactions, Ed. G. A. Olah, Interscience, New York-London, 1963.
44. *Susz B. P.*, *Chalondon P.*, Helv. Chim. Acta, **41**, 1332 (1958).
45. *Irving H. M. N. H.*, Chem. Soc., Spec. Publ. № 13, 13 (1959).
46. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Kunze O.*, Mh. Chem., **93**, 1162 (1962).
47. *Muetterties E. L.*, *Schunn R. A.*, Quart. Revs., **20**, 245 (1966).
48. *Popov A. I.*, *Schmorr E. H.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4672 (1952); *Popov A. I.*, *Stute F. B.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5737 (1956).
49. *Popov A. I.*, *Jessup J. N.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6127 (1952).
50. *Clark R. J. H.*, *Lewis J.*, *Machin D. J.*, *Nyholm R. S.*, J. Chem. Soc., **1963**, 379.
51. *Gutmann V.*, *Hampel G.*, *Lux W.*, Mh. Chem., **96**, 533 (1965).
52. *Fowles G. W. A.*, *Russ B. J.*, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 517.
53. *Gutmann V.*, *Hampel G.*, *Masaguer J. R.*, Mh. Chem., **94**, 822 (1963).
54. *Gutmann V.*, *Fenkart K.*, unpublished.
55. *Gutmann V.*, Oest. Chem. Ztg., **65**, 273 (1964).
56. *Gutmann V.*, *Hubacek H.*, *Steininger A.*, Mh. Chem., **95**, 678 (1964).
57. *Allen E. A.*, *Brisdon B. J.*, *Fowles G. W. A.*, J. Chem. Soc., **1964**, 4531.
58. *Duckworth M. W.*, *Fowles G. W. A.*, *Hoddless R. A.*, J. Chem. Soc., **1963**, 5665.
59. *Hathaway B. J.*, *Holah D. G.*, J. Chem. Soc., **1965**, 537.
60. *Cotton F. A.*, *Johnson B. F. G.*, *Wing R. M.*, Inorg. Chem., **4**, 502 (1965).
61. *Brown D.*, *Jones P. J.*, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 243.
62. *Brown D.*, *Jones P. J.*, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 247.
63. *Ryan R. L.*, *Jorgensen C. K.*, Mol. Phys., **7**, 17 (1964).
64. *Brisdon B. J.*, *Walton R. A.*, J. Chem. Soc., **1965**, 2274.
65. *Wickenden A. E.*, *Krause R. A.*, Inorg. Chem., **40**, 404 (1965).
66. *Gutmann V.*, *Fenkart K.*, Mh. Chem., **98**, 1 (1967).
67. *Janz G. J.*, *Marcinkovsky A. E.*, *Venkatasetty H. V.*, Electrochim. Acta, **8**, 867 (1963).
68. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hampel G.*, *Msaguer J. R.*, Mh. Chem., **93**, 1416 (1962).
69. *Libus W.*, Proc. 7. ICCC, Stockholm 349 (1962).
70. *Gutmann V.*, *Leitmann O.*, Mh. Chem., **97**, 926 (1966).
71. *Gutmann V.*, *Bohunovsky O.*, Mh. Chem. in press (1968).
72. *Gutmann V.*, *Bardy H.*, unpublished.
73. *Schneider W.*, *Zelewsky A. V.*, Helv. Chim. Acta, **46**, 1848 (1963).
74. *Barnes J. C.*, *Hume D. N.*, Inorg. Chem., 2, 444 (1963).

75. *Furlani C., Sgamellatti A., Ciullo G.*, Ric. Sci., Rend. Sez., **A4**, 49 (1964); C.A., **61**, 1404f. (1964).
76. *Manahan S. E., Iwamoto R. T.*, Inorg. Chem., **4**, 1409 (1965).
77. *Gutmann V., Fenkart K.*, Mh. Chem., **98**, 286 (1965).
78. *Gutmann V., Lux W. K.*, Mh. Chem., **98**, 276 (1967).
79. *Gutmann V., Lux W. K.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2391 (1967).
80. *Gutmann V., Laussegger H.*, Mh. Chem., **98**, 439 (1967).
80a. *Gutmann V., Laussegger H.*, Mh. Chem. in press (1968).
81. *Gutmann V., Scherhaufer A., Czuba H.*, Mh. Chem., **98**, 619 (1967).
82. *Gutmann V., Leitmann O., Scherhaufer A., Czuba H.*, Mh. Chem., **98**, 188 (1967).
83. *Willett R. D., Rundle R. E.*, J. Chem. Phys., **40**, 838 (1964).
84. *Cotton F. A., Goodgame D. M. L., Goodgame M.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 167 (1962).
85. *Hathaway B. J., Holah D. G.*, J. Chem. Soc., **1964**, 2400.
86. *Ellendt G., Cruse K.*, J. Phys. Chem., **201**, 130 (1952).
87. *Müller R., Pinter E., Prett K.*, Mh. Chem., **45**, 524 (1925).
88. *Schmidt H.*, Z. anorg. allg. Chem., **271**, 305 (1953).
89. *Gutmann V., Schöber G.*, Oest. Chem. Ztg., **59**, 321 (1958).
90. *Strohmeier W., Gerlach K.*, Z. Naturf., **15b**, 622 (1960).
91. *Strohmeier W., Schönauer G.*, Chem. Ber., **94**, 1346 (1961).
92. *Dobson G. R., Amr El Sayed M. F., Stolz I. W., Sheline R. K.*, Inorg. Chem., **1**, 526 (1962).
93. *Tate D. B., Knipple W. R., Augl J. M.*, Inorg. Chem., **1**, 433 (1962).
94. *Stolz I. W., Dobson R. G., Sheline R. K.*, Inorg. Chem., **2**, 322 (1963).
95. *Arnett M. E., Douty C. F.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 409 (1964).
96. *Jones J. G.*, Inorg. Chem., **5**, 1229 (1966).
97. *Drago R. S., Wayland B., Carslon R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3125 (1963).
98. *Langford C. H., Langford P. O.*, Inorg. Chem., **1**, 184 (1962).
99. *Fernandez-Prini R., Prue J. E.*, Trans. Farad. Soc., **62**, 1257 (1966).
100. *Olah G. A., Kuhn S. J., Flood S. H.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4571 (1961).
101. *Kreienbuehl P., Zollinger H.*, Tetrahedron Letters, **1965**, 1739.
102. *Miller H. C., Hertler W. R., Muetterties E. L., Knoth W. H., Miller N. E.*, Inorg. Chem., **4**, 1216 (1965).
103. *Hughes M. E., Tobe M. L.*, J. Chem. Soc., **1965**, 1204.
104. *Greenwood N. N., Perkins P. G.*, J. Chem. Soc., **1960**, 356.
105. *Горенбайн Е. Я., Сухан В. В.*, ЖНХ, **8**, 360 (1963); C.A., **58**, 13405 (1963).
106. *Fine D. A.*, Inorg. Chem., **4**, 345 (1965).
107. *Sramko T.*, Chem. Zvesti, **17**, 725 (1963); C.A., **60**, 8967b (1964).
108. *Fine D. A.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1139 (1962).
109. *Beck W., Feldl K., Schuierer E.*, Angew. Chem., **77**, 458 (1965); Int. Ed., **4**, 439 (1965).
110. *Funk H., Boehland H.*, Z. anorg. allg. Chem., **324**, 168 (1963).
111. *Zackrisson M., Lindqvist I.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 69 (1961).
112. *Greenwood N. N., Martin R. L.*, J. Chem. Soc., **1953**, 751.
113. *Paul R. C., Malhotra K. C.*, Z. anorg. allg. Chem., **321**, 56 (1963).
114. *Paul R. C., Singh D., Malhotra K. C.*, Z. anorg. allg. Chem., **321**, 70 (1963).
115. *Hathaway B. J., Holah D. G.*, J. Chem. Soc., **1964**, 2408.
116. *Greenwood N. N., Perkins P. G.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 291 (1957).
117. *Турова Н. А., Кедрова Н. С., Семененко К. Н., Новоселова А. В.*, ЖНХ, **9**, 905 (1964); C.A., **61**, 1315 (1964).
118. *Copley D. B., Fairbrother F., Thompson A.*, J. Chem. Soc., **1964**, 315.
119. *Rutenberg A. C., Palko A. A.*, J. Chem. Phys., **69**, 527 (1965).
120. *Щеголева Т. Н., Шелудков В. Д., Михайлов Б. М.*, ДАН СССР, **152**, 888 (1963); C.A., **60**, 6455c (1964).
121. *Jander G., Kraffczyk K.*, Z. anorg. allg. Chem., **282**, 121 (1955).
122. *Jander G., Kraffczyk K.*, Z. anorg. allg. Chem., **282**, 217 (1955).

123. *Jander G., Knauer H.*, Z. anorg. allg. Chem., **287**, 138 (1956).
124. *Михайлов Б. М., Щеголева Т. А., Шелудков В. Д.*, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 2165; C.A., **62**, 8988 (1965).
125. *Baaz M., Gutmann V., Hübner L.*, Mh. Chem., **91**, 694 (1960).
126. *Baaz M., Gutmann V., Talaat M. Y. A., West T. S.*, Mh. Chem., **92**, 150 (1961).
127. *Gutmann V., Hampe G.*, Mh. Chem., **94**, 830 (1963).
128. *Meek D. W., Straub D. K., Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6013 (1960).
129. *Gutmann V., Michlmayr M.*, unpublished.
130. *Baaz M., Gutmann V., Masaguer J. R.*, Mh. Chem., **92**, 590 (1961).
131. *Schaarschmidt K., Mende G., Emrich G.*, Z. Chem. (Leipzig), **6**, 275 (1966).
132. *Morris D. F. C., Gardner E. R.*, Electrochim. Acta, **8**, 823 (1963).
133. *Guenzler C., Muhl P.*, Z. Chem. (Leipzig), **5**, 148 (1965).
134. *Paul R. C., Singh S., Sreenathan B. R.*, Ind. J. Chem., **2**, 97 (1964); C.A., **61**, 1351g (1964).
135. *Gore E. S., Blears D. J., Danyluk S. S.*, Can. J. Chem., **43**, 2135 (1965).
136. *Kuhn S. J., McIntyre J. S.*, Can. J. Chem., **43**, 997 (1965).
137. *Cotton A. F., Curtis N. F.*, Inorg. Chem., **4**, 241 (1965).
138. *Komorita T., Mik S., Yamada S.*, Bull. Chem. Soc., Japan 38, 123 (1965); C.A., **62**, 11401f (1965).
139. *Allen E. A., Feenan K., Fowles G. W. A.*, J. Chem. Soc., **1965**, 1636.
140. *Hubacek H., Stancic B., Gutmann V.*, Mh. Chem., **94**, 1118 (1963).
141. *Matwiyoff N. A.*, Inorg. Chem., **5**, 788 (1966).
142. *Movius W. G., Matwiyoff N. A.*, Inorg. Chem., **6**, 847 (1967).
143. *Gaizer F., Beck M. T.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 21 (1927).
144. *Drago R. S., Carlson R. L., Hart D.*, ref. in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
145. *Drago R. S., Carlson R. L., Purcell K. F.*, Inorg. Chem., **4**, 15 (1965).
146. *Schlafer H. L., Schaffernicht W.*, Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
147. *Cotton F. A., Francis R.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986 (1960).
148. *Gutmann V., Hubner L.*, Mh. Chem., **92**, 126 (1960).
149. *Martin D., Weise A., Niclas H. J.*, Angew. Chem., **79**, 340 (1967); Int. Ed., **6**, 318 (1967).
150. *Schlafer H. L., Opitz H. P.*, Z. Chem. (Leipzig), **2**, 216 (1962).
151. *Csiszar B., Gutmann V., Wychera E.*, Mh. Chem., **98**, 12 (1967).
152. *Drago R. S., Hart D. M., Carlson R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1900 (1965).
153. *Gutmann V., Laussegger H.*, Mh. Chem., in press.
154. *Augdahl E., Klaeboe P.*, Acta Chem. Scand., **18**, 18 (1964).
155. *Klaeboe P.*, Acta Chem. Scand., **18**, 27 (1964).
156. *Achran G. E., Shore S. G.*, Inorg. Chem., **4**, 125 (1965).
157. *Ashley K. R., Hamm R. E., Magnuson R. H.*, Inorg. Chem., **6**, 413 (1967).
158. *Tobe M. L., Watts W.*, J. Chem. Soc., **1964**, 2991.
159. *Copley D. B., Fairrother F., Grundy H. K., Thompson A.*, J. Less Common Metals, **6**, 407 (1964).
160. *Denh H., Gutmann V., Kirch H., Schober G.*, Mh. Chem., **93**, 1348 (1962).
161. *Gritzner G., Gutmann V., Schober G.*, Mikrochim. Acta, 193 (1964).
162. *Gutmann V.*, Mikrochim. Acta, **1966**, 795.
163. *Jolly W. L.*, private communication.
164. *Epstein W. W., Sweat F. W.*, Chem. Revs., **67**, 247 (1967).
165. *Donoghue J. T., Drago R. S.*, Inorg. Chem., **1**, 866 (1962).
166. *Donoghue J. T., Drago R. S.*, Inorg. Chem., **2**, 1158 (1963).
167. *Donoghue J. T., Drago R. S.*, Inorg. Chem., **2**, 572 (1963).
168. *Gutmann V., Scherhauefer A.*, Mh. Chem., **99**, 335 (1968).
169. *Bolles T. F., Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3921 (1966).
170. *Wayland B. B., Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2372 (1965).
171. *Curigny T., Normant J., Normant N.*, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **258**, 3503 (1964).
172. *Normant H.*, Angew. Chem., **79**, 1029 (1967); Int. Ed., **6**, 1046 (1967).

Глава VIII

Химия координационных соединений ионов некоторых переходных металлов в донорных растворителях

Последовательное замещение молекул растворителя конкурирующими лигандами в координационной сфере катионов переходных металлов класса (а) было исследовано спектрофотометрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами. При этом часто применяли перхлораты и тетрафторобораты, использование которых позволяет получать в неводных растворах ионы металлов с координированными вокруг них шестью молекулами растворителя; конкурирующие (анионные) лиганды добавляли к растворам в виде солей тетраалкиламмония.

Равновесия, устанавливающиеся в таких конкурирующих реакциях, описаны в предыдущем разделе, и теперь можно попытаться обсудить влияние растворителей на эти равновесия. В данном обсуждении кинетические аспекты не будут затронуты, хотя их не следовало бы игнорировать.

1. Ионы иода в качестве конкурирующих лигандов

Связи металл — иод для металлов класса (а) гораздо слабее, чем для металлов класса (б). Поэтому иодиды металлов класса (а) образуются в растворителях с низкими донорными числами, в то время как в растворителях с высокими донорными числами происходит полная ионизация. Следовательно, иодо-комплексы таких металлов в растворителях с высокими донорными числами неустойчивы.

Иодид кобальта(II) в TMP образуется в результате аутокомплексообразования, он подвергается ионизации в TMP, DMF, DMA и DMSO [1]. Иодид никеля подвергается полной ионизации в TMP и DMSO [2]. Ионизация иодидов олова(IV), висмута(III), сурьмы(III), свинца(II) и кадмия(II) значительная в DMF и полная в DMSO [3].

С другой стороны, иодиды металлов класса (б) не распадаются на ионы даже в растворителях с высокими донорными числами, так как связи металл — иод в них значительно прочнее, чем связи металл — растворитель, и в таких растворителях они способны отнимать ионы иода. Таким образом, при наличии ионов иода возможно образование комплексных иодидов элементов класса (б) в растворителях с высокими донорными числами.

Гайзер и Бек [3] получили таким способом несколько иодо-комплексов ртути. Они показали, что иодид ртути(II), который в DMSO не подвергается ионизации, а в DMF димерен, будет в этих растворителях реагировать с иодидами свинца, сурьмы и висмута, образуя соединения, содержащие ион HgI_3^-:

$$BiI_3 + 3HgI_2 \rightleftarrows Bi(HgI_3)_3$$

$$SnI_4 + 4HgI_2 \rightleftarrows Sn(HgI_3)_4$$

Можно ожидать, что этим способом легко получать многие другие иодо-комплексы. Однако в концентрированных растворах, в которых закон Бера не выполняется, по-видимому, образуются гетерополиядерные частицы [3].

С другой стороны, в растворителе с низким донорным числом, например в нитрометане, возможно образование иона $[CoI_4]^{2-}$, даже если имеются только стехиометрические количества ионов иода. Следовательно, такие растворители можно рассматривать как нивелирующие в том смысле, что однотипные комплексные частицы с различными лигандами в них имеют примерно одинаковую устойчивость.

2. Ионы брома как конкурирующие лиганды

По отношению к ионам металлов класса (а) ионы брома — более сильные лиганды, чем ионы иода, но связи металл — бром все же довольно слабые, что приводит к полной ионизации таких соединений в сильных донорных растворителях; тем не менее бромо-комплексы легко образуются в растворителях с низкими и средними донорными числами.

Было показано, что бромиды кобальта(II), никеля(II), марганца(II) и ванадия(III) в соответствующих растворителях ведут себя аналогичным образом.

Кобальт(II) [4], никель(II) [4] и марганец(II) [5] в ацетонитриле существуют в виде таких частиц: $[MBr]^+$, MBr_2, $[MBr_3]^-$ и $[MBr_4]^{2-}$.

Монобромидные комплексы кобальта, по-видимому, имеют октаэдрическое строение, тогда как все другие бромидные комплексы — либо тетраэдры, либо слегка искаженные тетраэдры. Ванадий(III) в ацетонитриле образует частицы $[VBr_2]^+$, VBr_3 и $[VBr_4]^-$, и можно предположить, что в таких растворах в небольшой степени происходит аутокомплексообразование.

В пропандиол-1,2-карбонате не образуется никаких асимметричных частиц, в нем обнаружены только частицы $[MBr_4]^{2-}$ и $[VBr_4]^-$. Таким образом, в этом растворителе бромиды претерпевают полное аутокомплексообразование. Взаимодействие пропандиол-1,2-карбоната с катионами переходных металлов, по-видимому, сильнее, чем можно было бы ожидать исходя из его донорного числа, которое только немного выше, чем донорное число ацетонитрила; в ацетони-

триле образуется гораздо больше координационных форм

$$2MBr_2 \rightleftarrows M^{2+} + [MBr_4]^{2-}$$

В ацетонитриле

$$2MBr_2 \rightleftarrows M^{2+} + [MBr_4]^{2-}$$

Полностью в PDC

По-видимому, аутокомплексообразованию значительно способствуют высокая диэлектрическая проницаемость PDC и благоприятные стерические факторы.

В ацетоне — растворителе с более высоким донорным числом, но меньшими по размеру и менее объемистыми молекулами — были обнаружены частицы $CoBr_2$, $[CoBr_3]^-$ и $[CoBr_4]^{2-}$. Кроме того, есть сведения об аутокомплексообразовании, которое, в частности, доказано для бромида никеля(II)

$$2NiBr_2 \rightleftarrows NiBr^+ + NiBr_3^-$$

$[CoBr_4]^{2-}$ менее устойчив в ацетоне, чем в ацетонитриле и пропандиол-1,2-карбонате, которые имеют более низкие донорные числа.

Высокое донорное число триметилфосфата способствует ионизации бромида марганца(II), а бромоманганата(II) не образуется при избытке ионов брома

$$MnBr_2 + 6TMP \rightleftarrows [Mn(TMP)_6]^{2+} + 2Br^-$$

Аналогичное поведение ожидается в еще более сильных донорных растворителях.

Бромид ванадия(III) может существовать в TMP, но при этом он частично подвергается ионизации

$$VBr_3(TMP)_3 + 2TMP \rightleftarrows [VBr(TMP)_5]^{2+} + 2Br^-$$

$$[VBr(TMP)_5]^{2+} + TMP \rightleftarrows [V(TMP)_6]^{3+} + Br^-$$

и никакие бромо-комплексы не могут образоваться.

Кобальт(II) и никель(II) могут образовывать тетрабромо-комплексы, но они в значительной степени оказываются диссоциированными

$$[CoBr_4]^{2-} + 2TMP \rightleftarrows CoBr_2(TMP)_2 + 2Br^-$$

$$CoBr_2(TMP)_2 + 4TMP \rightleftarrows [Co(TMP)_6]^{2+} + 2Br^-$$

В таком сильном донорном растворителе, как диметилсульфоксид, обнаружена полная ионизация всех бромидов без какой-либо тенденции к образованию любых координированных бромом частиц. Таким образом, с увеличением донорного числа растворителя устойчивость тетрабромо-комплексов Ni(II), Co(II) и Cu(II) [6, 7] уменьшается:

$$\text{AN} > \text{PDC} > \text{ацетон} > \text{TMP} > \text{DMSO}$$

Эту зависимость можно пояснить на примере бромида марганца(II), для которого в ацетонитриле наблюдается частичное, а в PDC — полное аутокомплексообразование; в TMP и DMSO он подвергается полной ионизации до ионов Mn^{2+} и $2Br^-$.

Коротко все изложенное можно резюмировать следующим образом: аутокомплексообразование возрастает в последовательности $AN < PDC < (CH_3)_2CO < TMP < DMSO$; устойчивость бромометаллатов снижается в последовательности: $AN > PDC > (CH_3)_2CO > TMP > DMSO$; ионизация более резко выражена в DMSO, чем в TMP.

Окислительно-восстановительные реакции, в которых принимают участие ионы железа(III) и меди(II), обнаружены в нескольких растворителях. Полагают, что бромиды металлов класса (б), например $HgBr_2$, не будут подвергаться ионизации в DMSO — растворителе с высоким DN_{SbCl_5}, а поэтому в нем можно получить бромо-комплексы таких металлов.

3. Ионы хлора как конкурирующие лиганды

Ион хлора — более сильный лиганд по отношению к акцепторам класса (а), чем ион брома. Таким образом, хлоро-комплексы будут устойчивы в некоторых растворителях, в которых бромо-комплексы нельзя было получить по той причине, что устойчивость частиц, координированных растворителем, была выше. Так, бромид Co(II) полностью распадается на ионы в DMSO, но тетрахлорокобальтат(II) может существовать в этом растворителе, в котором наблюдается значительное аутокомплексообразование $CoCl_2$. Подобным же образом бромид марганца подвергается полной ионизации в TMP, но $MnCl_2$ и $[MnCl_4]^{2-}$, как известно, существуют в растворах TMP, причем $MnCl_4^{2-}$ появляется в результате аутокомплексообразования $MnCl_2$.

Качественно было показано, что растворимость хлоридов кобальта(II) и никеля(II) повышается при увеличении донорного числа растворителя [8]

$$C_2H_4Cl_2 < NM < AN < PDC < TMP < DMSO$$

Хлорид кобальта(II) несколько растворим в нитрометане ($DN_{SbCl_5} = 2{,}7$) с образованием непроводящих растворов, содержащих $CoCl_2(NM)_2$. Это соединение не подвергается ионизации в растворе из-за низких донорных свойств растворителя, и, следовательно, диссоциация не может осуществляться, хотя растворитель имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость. При добавлении ионов хлора легко образуются хлорокобальтаты.

И в ацетонитриле [8] ($DN_{SbCl_5} = 14{,}1$) и в ацетоне [6] ($DN_{SbCl_5} = 17$) образуются тетраэдрические формы $CoCl_2$, $CoCl_3$ и $[CoCl_4]^{2-}$. В триметилфосфате ($DN_{SbCl_5} = 23$) наблюдается аутокомплексообра-

зование хлорида кобальта(II) [8]

$$2CoCl_2 + 6TMP \rightleftarrows [Co(TMP)_6]^{2+} + [CoCl_4]^{2-}$$

которое, по-видимому, еще более значительно выражено в DMF [9] ($DN_{SbCl_5} = 27$) и в DMA [10] ($DN_{SbCl_5} = 27{,}8$). В еще более сильном донорном растворителе DMSO ($DN_{SbCl_5} = 29{,}8$) эта реакция идет до конца, и $CoCl_2(DMSO)_2$ в растворе на обнаружен [11]. Устойчивость $[CoCl_4]^{2-}$ в этих растворителях изменяется в следующем порядке:

$$C_2H_4Cl_2 > NM > AN > PDC > TMP > DMF > DMA > DMSO$$

что соответствует обратному порядку донорных чисел [12, 13] соответствующих молекул растворителей [8]. С другой стороны, растворители с высоким DN_{SbCl_5} способствуют ионизации. Известно, что хлорид кобальта(II) не ионизируется в нитрометане; в PDC и TMP наблюдается аутокомплексообразование, в то время как в DMSO происходит частичная ионизация.

Хлорид никеля(II) несколько менее растворим, чем хлорид кобальта(II). В ацетонитриле, а также в триметилфосфате, в которых аутокомплексообразование довольно значительно, образуются $NiCl_3^-$ и $NiCl_4^{2-}$ [8]. В трибутилфосфате образующиеся соединения вполне определенно не были идентифицированы [14], но было показано, что соединения никеля с координированными ионами хлора очень неустойчивы.

В DMF ($DN_{SbCl_5} = 27$) наблюдается ионизация хлорида никеля(II) с некоторым аутокомплексообразованием [15], но тетрахлороникелат(II) неустойчив, а в диметилсульфоксиде ($DN_{SbCl_5} = 29{,}8$) ионизация хлорида никеля(II) значительна:

$$2NiCl_2 + 6TMP \rightleftarrows [Ni(TMP)_6]^{2+} + [NiCl_4]^{2-}$$

$$NiCl_2 + 5DMF \rightleftarrows [Ni(DMF)_5Cl]^+ + Cl^-$$

$$[Ni(DMF)_5Cl]^+ + DMF \rightleftarrows [Ni(DMF)_6]^{2+} + Cl^-$$

$$[Ni(DMF)_5Cl]^+ + 2Cl^- \rightleftarrows [Ni(DMF)_3Cl_3]^- + 2DMF$$

$$NiCl_2 + 6DMSO \rightleftarrows [Ni(DMSO)_6]^{2+} + 2Cl^-$$

Хлорид меди(II) ведет себя подобным же образом: все возможные хлоро-комплексы обнаружены в AN и TMP, при этом для $CuCl_2$ возможно аутокомплексообразование, которое значительнее выражено в DMF. В DMSO происходит ионизация этих соединений и никакие хлоро-комплексы не образуются, в то время как в TMP образуются $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$; $CuCl_4^{2-}$ неустойчив и в DMF и в DMSO, и как $CuCl_3^-$, так и $CuCl_4^{2-}$ неустойчивы в DMSO.

В системах бромид — марганец(II) связи с молекулами растворителя, по-видимому, сильнее, чем в соответствующих бромидных системах кобальта(II), никеля(II) и меди(II).

С бромидом меди наблюдается аутокомплексообразование в TMP, в то время как бромид марганца(II) в этом растворителе подвергается полной ионизации. Так же ведут себя системы хлорид—марганец(II). С хлоридом марганца(II) наблюдается аутокомплексообразование в AN и в еще большей степени в PDC и TMP. Его поведение в DMSO не исследовано.

Ванадий(III) в AN образует с ионами хлора $VCl_3(AN)_3$ и $[VCl_4(AN)_2]^-$. В PDC с трихлоридом ванадия, по-видимому, будет происходить аутокомплексообразование, а в TMP, в котором не обнаружено никаких анионных хлоро-комплексов,— ионизация [17]. Аналогично ведет себя титан(III) [17].

Хлорид хрома(III) в AN и PDC наряду с частицами $CrCl_3D_3$ и $[CrCl_4D_2]^-$ образует $[CrCl_2D_4]^+$, в то время как в TMP наблюдается аутокомплексообразование без значительной ионизации [17].

Хлорид железа(III) в нитрометане [18] и в оксихлориде фосфора [19, 20] образует несколько координированных хлором частиц, но при $c \sim 10^{-3}$ *M* и в отсутствие доноров иона хлора образуются полимерные частицы. Тетрахлороферрат образуется в этих растворителях, а также в AN и PDC [21] при добавлении ионов хлора. Было показано, что в пропандиол-1,2-карбонате [21], в триэтилфосфате [22] и в TMP [21, 23], а также в DMA [10] происходит аутокомплексообразование. В N-метилацетамиде [10] (NMA), донорные свойства которого такие же, как DMA, в трибутилфосфате ($DN_{SbCl_5} \sim 24{,}5$) и в DMSO ($DN_{SbCl_5} = 29{,}8$) даже в присутствии избытка ионов хлора не обнаружено никаких координированных хлором частиц

$$FeCl_3 + 6TBP \rightleftarrows [Fe(TBP)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$$FeCl_3 + 6NMA \rightleftarrows [Fe(NMA)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$$FeCl_3 + 6DMSO \rightleftarrows [Fe(DMSO)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$$2FeCl_3 + 4DMA \rightleftarrows [Fe(DMA)_4Cl_2]^+ + [FeCl_4]^-$$

Исследование растворов хлорида железа(III) в этих сильных донорных растворителях показало, что кроме донорного числа растворителя следует учитывать влияние и других факторов. Трибутилфосфат имеет неблагоприятные пространственные свойства и стабилизирует симметричный ион $[Fe(TBP)_6]^{3+}$ [24]. N-Метилацетамид не способствует образованию иона $FeCl_4^-$, этот ион неустойчив также в воде и в спиртах. Устойчивость ионов $FeCl_4^-$ в различных растворителях изменяется приблизительно в таком порядке:

$$NM > AN > PDC > TMP > TEP > DMA > H_2O > NMA > TBP > DMSO$$

$[VOCl_4]^{2-}$— частица, содержащая максимальное число координированных ионов хлора, которую образует ион ванадила в AN, PDC, H_2O и TMP [25]. В TMP обнаружено значительное аутокомплексообразование, а в DMSO, в котором анионный хлоро-комплекс VO^{2+}

неустойчив,— полная ионизация

$$VOCl_2 + 4DMSO \rightleftarrows [VO(DMSO)_4Cl]^+ + Cl^-$$

$$[VO(DMSO)_4Cl]^+ + DMSO \rightleftarrows [VO(DMSO)_5]^{2+} + Cl^-$$

4. Азид-ионы в качестве конкурирующих лигандов

Азид-ион имеет благоприятные стерические свойства и является более сильным лигандом, чем ион хлора. Следовательно, можно ожидать, что большинство азидо-комплексов должно быть доступно также и в сильных донорных растворителях, например в диметилсульфоксиде, в которых, по-видимому, должно происходить аутокомплексообразование. Ионизация азидов может осуществляться в растворителях с $DN_{SbCl_5} > 30$.

В AN, PDC и TMP [26] обнаружены псевдооктаэдрические частицы $Mn(N_3)_2$ и $[Mn(N_3)_4]^{2-}$. Диазиды кобальта(II) в AN, TMP и DMSO [27] имеют тетраэдрическое строение. Катионный моноазидный комплекс $[Co(N_3)(TMP)_5]^+$ обнаружен только в TMP, в то время как в AN, TMP и DMSO, в которых происходит значительное аутокомплексообразование, образуются тетраэдрические тетраазидокобальтаты

$$2Co(N_3)_2 + 6DMSO \rightleftarrows [Co(DMSO)_6]^{2+} + [Co(N_3)_4]^{2-}$$

В азидных системах никеля(II) в ацетонитриле и в триметилфосфате присутствуют шестикоординированные частицы с общей формулой $[Ni(N_3)_aD_{6-a}]^{+2-a}$. Азидные комплексы в DMSO менее устойчивы, чем в AN, вследствие довольно значительной конкуренции со стороны сильных донорных молекул растворителя [27, 28]. $[Ni(N_3)_4]^{2-}$, по-видимому, имеет искаженное октаэдрическое окружение с двумя молекулами DMSO в вершинах октаэдра. Таким образом, $[Ni(N_3)_4]^{2-}$ можно считать плоским по аналогии с $[Ni(CN)_4]^{2-}$, структура которого известна. Преобладанию октаэдрического окружения во всех трех растворителях могут способствовать небольшой размер азид-ионов и π-вклады в связи металл — азид [27].

В системах азид — медь(II) в AN и TMP обнаружены частицы $[CuN_3]^+$, $[Cu(N_3)_2]$, $[Cu(N_3)_3]^-$ и $[Cu(N_3)_4]^{2-}$ с искаженной тетраэдрической структурой. В DMSO анионные комплексы менее устойчивы, $[Cu(N_3)_3]^-$, как было найдено, в этом растворителе неустойчив [27]. В безводном диметилсульфоксиде, по-видимому, наблюдается аутокомплексообразование азида меди(II).

В азидных системах титана(II), ванадия(III) и хрома(III) обнаружены шестикоординированные частицы [29]. В AN и PDC, по-видимому, должны образовываться гексаазидованадаты(III), но в TMP частицами с максимальным числом координированных лигандов оказались триазиды. В этом растворителе они малорастворимы, возможно, вследствие образования полимерных структур, в которых может происходить шестерная координация, осуществляющаяся за счет азидных мостиков.

Такие же особенности наблюдаются в системе азид—хром(III) в TMP, в то время как в AN и PDC, по-видимому, образуется гексаазидохромат. При этом стабильность анионных комплексов понижается с увеличением донорных свойств растворителя.

Азид железа(III) и анионный азидоферрат(III) образуются в AN, PDC и TMP [26]. В PDC, кроме того, были обнаружены частицы $[Fe(N_3)]^{2+}$ и $[Fe(N_3)_2]^+$. В DMSO $[Fe(N_3)_4(DMSO)_2]^-$ — единственная частица с координированными азид-ионами. Таким образом, с азидом железа(III) происходит аутокомплексообразование и в искаженном октаэдре две молекулы растворителя нельзя заместить азид-ионами [30].

5. Тиоцианат-ионы в качестве конкурирующих лигандов

Тиоцианат-ион — более сильный лиганд, чем лиганды, перечисленные выше. Следовательно, донорное число растворителя должно мало влиять на устойчивость комплексных ионов. Действительно, во всех рассматриваемых растворителях образуются высшие координированные тиоцианат-ионом формы. Никель(II) [31] в большинстве растворителей образует $Ni(NCS)_2$, $[Ni(NCS)_4]^{2-}$, а также $[Ni(NCS)_6]^{4-}$, в то время как кобальт(II) существует в виде устойчивого тетраэдрического анионного комплекса $[Co(NCS)_4]^{2-}$ [32]. Небольшое влияние донорного числа растворителя можно установить из молярных соотношений $x = NCS^- : M^{2+}$, требуемых для количественного выделения анионных комплексов.

Таблица 84

Молярные соотношения $x = NCS^-: M^{2+}$, требуемые для количественного превращения в анионные комплексы [31, 32] $M^{2+} = Ni^{2+}$ или Co^{2+} соответственно

Растворитель	DN_{SbCl_5}	x для $[Ni(NCS)_6]^{4-}$	x для $[Co(NCS)_4]^{2-}$
DMSO . . .	29,8	500	200
DMA . . .	27,8	250	13
TMP . . .	23,0	250	5
PDC	15,1	70	7
AN	14,1	250	4
NM	2,7	?	4

6. Цианид-ионы в качестве конкурирующих лигандов

Co^{2+} в NM [33], PDC [32] и DMSO [32] образует почти нерастворимый дицианид и пентациано-комплекс $[Co(CN)_5]^{3-}$, который за счет координации одной молекулы растворителя, по-видимому,

имеет псевдооктаэдрическую структуру. Ион Ni^{2+} образует почти нерастворимые дицианиды и плоские квадратные тетрацианоникелаты [31].

7. Попытки приписать донорное число анионам

Способ измерения энтальпии реакции в дихлорэтане

$$SbCl_5 + D \rightleftarrows D \cdot SbCl_5$$

нельзя применить к галогенидным и псевдогалогенидным анионам [34], так как может произойти обмен лигандов и в дихлорэтане растворимость доноров аниона мала.

Изучение равновесия было выполнено в растворах дихлорметана и ацетонитрила с использованием в качестве акцептора ванадилацетилацетоната $VO(acac)_2$ [34], который может координировать еще одну молекулу лиганда [35—37]. Энергия V — O-связи хелатного кольца сравнима с энергией связи C — C [38] и достаточно прочна, чтобы исключить реакции обмена лигандов. Равновесие

$$VO(acac)_2 + X^- \rightleftarrows [VOX(acac)_2]^-$$

было исследовано спектрофотометрическим методом для $X^- = Cl^-$, NCS^- и N_3^- в дихлорметане и ацетонитриле. Была определена донорная сила иона брома, однако данных для фтор- и цианид-ионов еще нет. Были использованы также нейтральные донорные молекулы TMP, DMF, DMSO, py, $(C_6H_5)_3PO$ и HMPA. Как в дихлорметане, так и в ацетонитриле [34] был обнаружен следующий порядок: $Br^- < TMP < DMF \leqslant Cl^- < DMSO < (C_6H_5)_3PO < HMPA \sim$ $\sim py < NCS^- < N_3^-$.

Эта последовательность согласуется с порядком изменения донорных чисел молекул растворителя, а также с поведением конкурирующих анионов, как это описано выше.

8. Заключение

Из всего изложенного выше можно заключить, что растворитель с низким донорным числом оказывает нивелирующее действие на устойчивость аналогичных комплексных частиц, содержащих конкурирующие лиганды с разными донорными свойствами. В нитрометане возможно почти количественное образование анионных комплексов ионов переходных металлов с I^-, Br^-, Cl^-, N_3^-, NCS^-.

С другой стороны, растворитель с высоким донорным числом можно рассматривать как дифференцирующий растворитель в отношении устойчивости аналогичных комплексных частиц с различными донорными свойствами конкурирующих лигандов. Таким образом, в DMSO комплексные иодиды и бромиды неустойчивы, в то время

как комплексные азиды и тиоцианаты легко образуются. Следовательно, при образовании комплексных соединений решающими оказываются относительные донорные свойства молекул растворителя и конкурирующих лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gutmann V.*, *Bohunovsky O.*, Mh. Chem., in press (1968); *Cotton F. A.*, *Francis R.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986 (1960).
2. *Gutmann V.*, *Bardy H.*, Mh. Chem., in press (1968).
3. *Gaizer P.*, *Beck M. T.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 21 (1967).
4. *Gutmann V.*, *Fenkart K.*, Mh. Chem., **98**, 1 (1967).
5. *Gutmann V.*, *Fenkart K.*, Mh. Chem., **98**, 286 (1967).
6. *Fine D. A.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1139 (1962).
7. *Sramko T.*, Chem. Svesti, **17**, 725 (1963); C.A., **60**, 8697b (1964).
8. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Hampel G.*, *Msaguer J. R.*, Mh. Chem., **93**, 1416 (1962).
9. *Buffagny S.*, *Dunn T. M. J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 5105.
10. *Drago R. S.*, *Purcell K. F.*, Chap. 5 in Non-Aqueous Solvent Systems, Ed. T. C. Waddington, Academic Press, London-New York, 1965.
11. *Gutmann V.*, *Hubner L.*, Mh. Chem., **92**, 1261 (1961).
12. *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Rev. Chim. Min., **3**, 941 (1966).
13. *Gutmann V.*, *Wycherra*, Rev. Chim. Min., **3**, 941 (1966).
14. *Katzin L. I.*, Nature, **182**, 1013 (1958).
15. *Hubacek H.*, *Stancic B.*, *Gutmann V.*, Mh. Chem., **94**, 1118 (1963).
16. *Gutmann V.*, *Hampel G.*, *Lux W.*, Mh. Chem., **96**, 593 (1965).
17. *Gutmann V.*, *Scherhaufer A.*, *Czuba H.*, Mh. Chem., **98**, 619 (1967).
18. *De Maine P. A. D.*, *Koubek E.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 329 (1967).
19. *Gutmann V.*, *Baaz M.*, Mh. Chem., **90**, 729 (1959).
20. *Gutmann V.*, *Baaz M.*, *Hubner L.*, Mh. Chem., **91**, 537 (1960).
21. *Gutmann V.*, *Lux W. K.*, Mh. Chem., **98**, 276 (1967).
22. *Meek D. W.*, *Drago R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4322 (1961).
23. *Gutmann V.*, *Hampel G.*, Mh. Chem., **94**, 830 (1963).
24. *Baaz M.*, *Gutmann V.*, *Msaguer J. R.*, Mh. Chem., **92**, 590 (1961).
25. *Gutmann V.*, *Laussegger H.*, Mh. Chem., **98**, 439 (1967).
26. *Gutmann V.*, *Lux W. K.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2391 (1967).
27. *Gutmann V.*, *Leitmann O.*, Mh. Chem., **97**, 926 (1966).
28. *Gutmann V.*, Coord. Chem. Revs., **2**, 239 (1967).
29. *Gutmann V.*, *Leitmann O.*, *Czuba H.*, *Scherhaufer A.*, Mh. Chem., **98**, 188 (1967).
30. *Cziszar B.*, *Gutmann V.*, *Wychera E.*, Mh. Chem., **98**, 12 (1967).
31. *Gutmann V.*, *Bardy H.*, Z. anorg. allg. Chem., in press (1968).
32. *Gutmann V.*, *Bohunovsky O.*, Mh. Chem., in press (1968).
33. *Gutmann V.*, *Wegleitner K. H.*, Mh. Chem., **99**, 368 (1968).
34. *Gutmann V.*, *Mayer U. U.*, to be published in Mh. Chem.
35. *Bernal I.*, *Rieger P. H.*, Inorg. Chem., **2**, 256 (1963).
36. *Kivelson D.*, *Lee S. K.*, J. Chem. Phys., **41**, 1896 (1964).
37. *Carlin R. L.*, *Walker F. A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2128 (1965).
38. *Jones M. M.*, *Yow B. J.*, *May N. R.*, Inorg. Chem., **1**, 166 (1962).

Содержание

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу:
Москва, И-278, 1-й Рижский пер., д. 2. Издательство «Мир».

В. Гутман

«ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

Редактор *Г. М. Мануйлова*
Художник *Н. Власик*
Художественный редактор *Н. Г. Блинов*
Технический редактор *Л. П. Бирюкова*

Сдано в набор 2/XI 1970 г.
Подписано к печати 5/IV 1971 г.
Бумага № 1 60×90 1/16=7 бум. л.
14 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 14,01. Изд. № 3/5494
Цена 1 р. 61 к. Зак. 565

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР.
Москва, Трехпрудный пер., 9

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

СПИСОК ОПЕЧАТОК

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
Стр. 56	11 строка снизу	тиоционаты	тиоцианаты
Стр. 77	16 строка снизу	спиртах	в спиртах
Стр. 99	6 снизу	···F–H···F–H···F–H···	$Fe(CO)_3$ ··· (cycloheptatriene) + H^+ → $Fe(CO)_3$ ··· (cycloheptadienyl cation, +)

Зак. 565